



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JÉSSICA BRITO DOS SANTOS LIMA

SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE SÍLICAS MESOPOROSAS
FUNCIONALIZADAS PARA DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE
Cu²⁺ EM CACHAÇA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF FUNCTIONALIZED
MESOPOROUS SILICA FOR Cu²⁺ ELECTROCHEMICAL
DETECTION IN SUGAR CANE LIQUOR





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JÉSSICA BRITO DOS SANTOS LIMA

**SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE SÍLICAS MESOPOROSAS
FUNCIONALIZADAS PARA DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE
 Cu^{2+} EM CACHAÇA**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eliana Midori Sussuchi

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF FUNCTIONALIZED
MESOPOROUS SILICA MATRIX FOR Cu^{2+} ELECTROCHEMICAL
DETECTION IN SUGAR CANE LIQUOR**

*Master dissertation presented to the
Graduate Programm in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

L732s

Lima, Jéssica Brito dos Santos

Síntese e caracterizações de sílicas mesoporosas funcionalizadas para detecção eletroquímica de Cu^{2+} em cachaça = Synthesis and characterizations of functionalized mesoporous sílica matrix for Cu^{2+} eletrochemical detection in sugar cane liquor / Jéssica Brito dos Santos Lima ; orientadora Eliana Midori Sussuchi. – São Cristóvão, 2017.

115 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) –Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Química. 2. Eletrodos modificados. 3. Cobre – Detecção. 4. Eletroquímica. 5. Cachaça. I. Sussuchi, Eliana Midori, orient. II. Título

CDU: 546.56:663.543



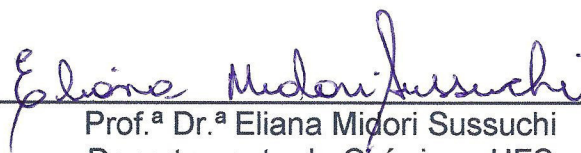
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ




FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Jéssica Brito dos Santos Lima
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
30/08/2017.


Prof.^a Dr.^a Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS


Prof.^a Dr.^a Flaviana Cardoso Damasceno
Departamento de Química – UFS


Prof. Dr. Juvenal Carolino da Silva Filho
Universidade Federal de Goiás - Instituto de Química.

RESUMO

Neste trabalho, foram propostos três métodos de síntese para a formação do material mesoporoso do tipo MCM-41 funcionalizado com aminopropiltrimetoxissilano (APTS) por métodos diretos (*in situ*) e indiretos (pós-síntese). Os espectros de Infravermelho com transformada de Fourier revelaram vibrações características das ligações de mesoestruturas de sílica do tipo MCM-41. Os materiais obtidos apresentaram isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do tipo IV, exibindo propriedades texturais características de materiais mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC. Os difratogramas de raios-X do MCM-41 (R1_a) e MCM-NH₂ (R1_b) evidenciaram estrutura hexagonal de acordo com a presença dos planos de reflexão (100), (110) e (200), já para os mesoporosos funcionalizado *in situ* (R2 e R3) não foram observados esse comportamento. A estabilidade térmica dos materiais foi comprovada a partir das curvas termogravimétricas. Posteriormente, foram preparados eletrodos de pasta de carbono (EPC) e eletrodos quimicamente modificados (EPCMs) imobilizando os materiais sintetizados, para aplicação na detecção Cu²⁺. O eletrodo modificado obtido pela imobilização do mesoporoso funcionalizado R2 (EPCM/R2), apresentou melhor sensibilidade para a detecção de íons cobre. A utilização de 10% de R2 na composição da pasta, em pH 6,0 aplicando -0,5 V (vs. Ag/AgCl) durante 600 s de pré-concentração e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, favoreceram o sinal analítico em termos de intensidade e resolução. O método apresentou faixa linear 0,99 a 11,80 µmol L⁻¹ (R² = 0,994), sensibilidade (LD=0,16 µmol L⁻¹; LQ=0,48 µmol L⁻¹), precisão (DPR_{máx} = 10,62%), exatidão (Recuperação_{min} = 92,24%) e seletividade na presença Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ satisfatórias. O método desenvolvido mostrou-se eficiente para monitoramento de Cu²⁺ em cachaça, apresentando teor comparável com o obtido por AAS. A cachaça analisada apresentou quantidade de Cu²⁺ dentro do limite estabelecido pela legislação.

Palavras-chave: eletrodos modificados, mesoporosos, detecção de cobre, sensor eletroquímico, cachaça.

ABSTRACT

In this work, three methods of synthesis were proposed for formation of mesoporous material type MCM-41 functionalized with aminopropyltrimethoxysilane (APTS) by direct (in situ) and indirect (after synthesis) routes. The FTIR spectra showed characteristic vibrations referring to the connections of silica mesostructures of kind MCM-41. The materials obtained presented adsorption and desorption isotherms of type IV N₂, exhibited properties of mesoporous materials according to IUPAC classification. The X-ray diffractograms of MCM-41 (R1_a) and MCM-NH₂ (R1_b) showed a hexagonal structure according to a presence of reflection planes (100), (110) and (200), already for the mesoporous functionalized in situ (R2 and R3), this behavior was not observed. The thermal stability of the materials was verified from the TG curves. Subsequently, carbon paste electrodes (EPC) and chemically modified electrodes (EPCMs) were prepared by immobilizing the synthesized materials for applications in Cu²⁺ detection. The modified electrode obtained by immobilization of functionalized mesoporous R2 (EPCM / R2), presented better sensitivity for the detection of copper ions. The use of 10% in the paste composition at pH 6.0, applying -0.5 V (vs. Ag / AgCl) during 600 s preconcentration and 10 mV s⁻¹ scanning speed favored the analytical signal in terms of intensity and resolution. The method presented a linear range of 0.99 to 11.80 µmol L⁻¹ (R² = 0.994), sensitivity (LD=0.16 µmol L⁻¹; LQ=0.48 µmol L⁻¹), precision (DPR_{máx} = 10.62%), accuracy (92.24%) e selectivity in the presence Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ satisfactory. The method developed proved to be efficient for monitoring Cu²⁺ in sugar cane liquor, presenting content comparable to that obtained by AAS. The analyzed sugar cane liquor showed amount of Cu²⁺ within the limit established by legislation.

Keywords: Modified electrode, mesoporous, copper detection, electrochemical sensor, Sugar cane liquor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Métodos Eletroanalíticos : Voltametria.....	19
1.1.1 <i>Voltametria de Pulso Diferencial (VPD).....</i>	<i>22</i>
1.1.2 <i>Métodos de Redissolução.....</i>	<i>24</i>
1.1.3 <i>Eletrodos Quimicamente Modificados.....</i>	<i>25</i>
1.2 Matrizes Mesoporosas.....	27
1.2.1 <i>Mecanismo de Formação de Sílica Mesoporosas.....</i>	<i>28</i>
1.3. Toxicidade e Detecção de Cu²⁺.....	31
1.4 Detecção de Cu²⁺ em amostras de cachaça artesanal.....	35
2. OBJETIVOS.....	38
2.1 Objetivo Geral.....	38
2.2 Objetivo Específicos.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Reagentes.....	39
3.2 Síntese dos Materiais.....	40
3.2.1 <i>Síntese do MCM-41 (R1).....</i>	<i>41</i>
3.2.2 <i>Funcionalização do MCM-41 (R1)</i>	<i>42</i>
3.2.3 <i>Síntese do 41-MCM-NH₂ (R2).....</i>	<i>43</i>
3.2.4 <i>Síntese do 41-MCM-NH₂ (R3).....</i>	<i>45</i>
3.3 Caracterização do Material.....	46
3.3.1 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i>	<i>46</i>
3.3.2 <i>Difratometria de raios-x (DRX).....</i>	<i>47</i>
3.3.3 <i>Análise Termogravimétrica (TG).....</i>	<i>47</i>
3.3.4 <i>Adsorção e dessorção de nitrogênio.....</i>	<i>47</i>
3.4 Preparo e montagem do eletrodo de trabalho.....	48
3.5 Procedimento Analítico.....	49
3.5.1 <i>Otimização de parâmetros experimentais.....</i>	<i>49</i>
3.6 Preparo das Soluções.....	50
3.6.1 <i>Soluções de eletrólito suporte.....</i>	<i>50</i>

3.6.2 Solução estoque de Cu^{2+}	51
3.6.3 Solução estoque de interferente	51
3.7 Amostragem, conservação e análise das amostras	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Caracterização do Material	53
4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	53
4.1.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77 K	56
4.1.3 Difratometria de Raios-x	60
4.1.4 Análise Termogravimétrica	63
4.2 Aplicação Eletroquímica	68
4.2.1 Comportamento eletroquímico de Cu^{2+} frente ao eletrodo de pasta de carbono e eletrodos quimicamente modificados	68
4.2.2 Determinação da área efetiva do eletrodo	73
4.2.3 Otimização de parâmetros analíticos	76
4.2.3.1 Influência do teor de modificante na pasta	76
4.2.3.2 Influência do Meio	78
4.2.3.3 Influência do tempo de pré-concentração aplicado	80
4.2.3.4 Influência do potencial de pré-concentração	82
4.2.3.5 Influência da velocidade de varredura	84
4.2.4 Validação do método	86
4.2.4.1 Curva analítica, Linearidade e Sensibilidade do método	86
4.2.4.2 Análise de Precisão e Exatidão	88
4.2.4.3 Seletividade	90
4.2.3 Determinação de Cu^{2+} em cachaça artesanal	94
5. CONCLUSÕES	98
6. PERSPECTIVAS	99
7. REFERÊNCIAS	100

*Dedico esse trabalho à minha mãe Ivonete,
minha maior incentivadora, fonte de
fortaleza. Amor igual não há! Tudo o que
faço é por ela e para ela.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida, pela saúde e força concedida nessa etapa, as coisas só são possíveis com a permissão Dele.

Aos meus pais Zelito e Ivonete, pelo apoio, por confiarem em mim, nos meus sonhos, e por serem aconchego e porto seguro. Aos meus irmãos Hugo, Talita e Tatiane, que por diversas vezes acreditam em mim muito mais que eu mesma. Às Marias por me motivarem a ser uma pessoa melhor, e fazer com que eu acredite em um mundo melhor, por elas e para elas.

À minha orientadora Eliana Midori pelos ensinamentos, pela dedicação e pelo apoio na vida acadêmica e pessoal.

À toda família LCNT pela cooperação, carinho, e amizade. Em especial à Sanny um anjo essencial, exemplo de competência e sabedoria, sempre disposta a ajudar. À Paula pela parceria e à Dalila por me ajudar na primeira etapa experimental. Juntos somos mais fortes.

Ao LCP, em especial ao meu co-orientador Marcelo da Rosa e a Ewerton pelo auxílio, por serem mediadores de conhecimento.

À UFS e ao PPGQ pela oportunidade de realizar o mestrado, à CAPES pelo auxílio financeiro e ao DFI, DQI (Laboratórios Multiusuários I e II), por cederem suas respectivas estruturas para realização de análises.

Aos professores da banca pelas colaborações e sugestões, e aos professores que tive ao longo da vida por contribuírem com a minha formação pessoal, intelectual e profissional.

Agradeço também às famílias Brito, Lima, Ramos, Santana e Bomfim pelo incentivo e amor. Aos meus amigos de Aracaju (da Universidade ou não), a companhia, atenção e carinho de vocês foi imprescindível para que eu pudesse manter o equilíbrio. Aos amigos da Cabrueira, por ser a minha válvula de escape quando eu mais precisei. Aos amigos da Bahia, que torcem por mim e vibram por cada conquista; em especial agradeço à Maria Luiza por me ouvir, e aconselhar nos momentos mais delicados.

Agradeço a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma célula eletroquímica.....	21
Figura 2. Representação das linhas de fluxo no eletrodo convencional (a) e microeletrodo (b). Fonte: Adaptada de Holzle, 2000 [29].	22
Figura 3. Esquema do potencial de pulso em função do tempo, para voltametria de pulso diferencial. Fonte: Skoog, 2001 [20].	23
Figura 4. Esquema da reação em um sistema de voltametria de redissolução anódica.....	25
Figura 5. Esquema de um eletrodo de pasta de carbono (EPC).	27
Figura 6. Sequência de fases no sistema binário água – surfactante. Fonte: Adaptado Zhao, 1996 [48].	28
Figura 7. Possíveis mecanismos de formação do M41S. (1) Via inicialização de uma fase cristalina líquida e (2) via cooperação do ânion silicato. Fonte: Franco, 2013 [51].	30
Figura 8. Representação das interações meal-ligante: 1. Ligação σ ; 2. Retrodoação π	33
Figura 9. Estrutura do aminopilmetoxisilano (APTS).	35
Figura 10. Consumo de bebidas destiladas no Brasil. Fonte de dados: SEBRAE, 2012 [82].	36
Figura 11. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos obtidos pela primeira (R1 _a – não funcionalizado / R1 _b - funcionalizado), segunda (R2) e terceira (R3) via de síntese.....	55
Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K para mesoporosos não funcionalizado (R1 _a) e funcionalizado (R1 _b) obtidos pela rota 1.....	57
Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K para mesoporoso funcionalizado (R2) obtido pela rota 2.....	58
Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K para mesoporoso funcionalizado (R3) obtido pela rota 3.....	58
Figura 15. Difrátogramas de raios-X dos mesoporosos, (a) R1 _a e (b) R1 _b	61
Figura 16. Representação de uma estrutura hexagonal e seus parâmetros. ..	62
Figura 17. Difrátogramas de raios-X dos mesoporoso funcionalizados (a) R2 e (b) R3.	63

Figura 18. Curvas de TG do (a) MCM-41 (R1 _a); (b) 41-MCM-NH ₂ (R1 _b) obtidos pela rota 1.	64
Figura 19. Curvas de TG e DTG 41-MCM-NH ₂ (R1 _b) obtido pela rota 1.....	65
Figura 20. Curvas de TG e DTG do mesoporoso funcionalizado (R2) obtido pela rota 2.	66
Figura 21. Curvas de TG e DTG do mesoporoso funcionalizado obtido pela rota 3 (R3).	67
Figura 22. Voltamogramas de pulso diferencial anódico do EPCM/R1 _a : (a) Ausência de Cu ²⁺ , (b) 1,0 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ Cu ²⁺ . Condições: Tampão amoniacoal pH 9,0; ν = 10 mV s ⁻¹ , potencial de pré-concentração -0,3 V durante 300 s.....	70
Figura 23. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ Cu ²⁺ usando EPC e EPCMs. Condições: Tampão amoniacoal pH 9,0; ν = 10 mV s ⁻¹ , potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s.....	71
Figura 24. Voltamogramas de pulso diferencial anódico do EPCM/R2 em: (a) Ausência de Cu ²⁺ , (b) 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ Cu ²⁺ . Condições: Tampão amoniacoal pH 9,0 ; ν = 10 mV s ⁻¹ , potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s. ...	73
Figura 25. Relação entre as correntes de pico anódico (I _{pa}) e catódico (I _{pc}) em função da variação de velocidade de varredura ($\nu^{1/2}$) obtido por voltamogramas cíclicos de K ₃ Fe(CN) ₆ (50 mmol L ⁻¹) em 0,1 mol L ⁻¹ KCl, utilizando EPCM/R2: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 10.	75
Figura 26. Voltamogramas cíclicos de solução K ₃ Fe(CN) ₆ (50 mmol L ⁻¹) em 0,1 mol L ⁻¹ KCl, obtidos usando EPCM/R2. à: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 100, (e) 200 mV s ⁻¹	76
Figura 27. Variação da corrente de pico anódico em função teor de modificante empregado no EPCM/R2, para detecção de 1,0 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ Cu ²⁺ . Condições: Tampão amoniacoal pH 8,2, ν = 10 mV s ⁻¹ , potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s.	77
Figura 28. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ Cu ²⁺ , usando EPCM/R2 (10% e 15% de modificante). Condições: Tampão amoniacoal pH 8,2; ν = 10 mV s ⁻¹ , potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s.	78
Figura 29. Variação da corrente de pico anódico em função do meio: ácido – tampão acetato; neutro – tampão fosfato; básico – tampão amoniacoal para	

detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, usando EPCM/R2 _{10%} . Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$ durante 300 s.	79
Figura 30. Variação da corrente de pico anódico em função do tempo de pré-concentração, para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2 _{10%} . Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração, $-0,5 \text{ V}$	81
Figura 31. Voltamogramas de pulso diferencial, da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ Cu}^{2+} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2 _{10%} variando o tempo de pré-concentração. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$	81
Figura 32. Variação da corrente de pico anódico em função do potencial de pré-concentração, para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2 _{10%} . Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, durante 600 s de pré-concentração.	83
Figura 33. Voltamogramas de pulso diferencial, da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2 _{10%} variando potencial de pré-concentração, durante 600 s. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	84
Figura 34. Variação da corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura, para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2 _{10%} . Condições: Tampão fosfato pH 6,0, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$ durante 600 s.	85
Figura 35. Voltamogramas de pulso diferencial, da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2 _{10%} variando velocidade de varredura. Condições: Tampão fosfato pH 6,0, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$ durante 600 s.	85
Figura 36. Voltamogramas de pulso diferencial usando EPCM/R2 _{10%} na detecção de diferentes concentrações de Cu^{2+} . Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$ durante 600 s.	87
Figura 37. Curva analítica obtida a partir das correntes de picos anódicos em função da variação de concentrações de Cu^{2+} , usando EPCM/R2 _{10%} . Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$ durante 600 s.	88

- Figura 38.** Variação da corrente de pico anódica da determinação de Cu^{2+} , usando EPCM/R2_{10%}, na presença de interferentes (M^{2+}). 92
- Figura 39.** Curvas de calibração para detecção eletroquímica de Cu^{2+} , usando EPCM/R2_{10%}, na ausência e presença de matriz. Condições: Tampão fosfato pH 6; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V, durante 600 s. 93
- Figura 40.** Voltamogramas de pulso diferencial anódico do EPCM/R2_{10%} na ausência de cachaça (branco), usando 5% de cachaça, e após adição de Cu^{2+} . Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s. 95
- Figura 41.** Voltamogramas de pulso diferencial usando EPCM/R2_{10%} na detecção de diferentes concentrações de Cu^{2+} . Condições: 5% cachaça (matriz 2), 95% tampão fosfato pH 6,0; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s. Gráfico inserido: variação da corrente de pico anódico no potencial 0,08 V em função da concentração..... 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de voltametria e seus respectivos sinais de excitação e voltamogramas característicos. Fonte: Adaptado Skoog, 2001 [20].	20
Tabela 2. Eletrodos de pasta de carbono modificados com sílica para detecção de Cu^{2+} .	33
Tabela 4. Ácidos de Lewis. Fonte: Adaptada de Pearson, 1963 [73].	34
Tabela 3. Bases de Lewis que podem se coordenar ao cobre. Fonte: Adaptada de Pearson, 1963 [73].	34
Tabela 6. Reagentes e solventes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.	39
Tabela 7. Condições experimentais analisadas no estudo de determinação de Cu^{2+} .	50
Tabela 8. Frequências vibracionais e suas respectivas atribuições para os mesoporosos obtidos pelas três vias de síntese.	54
Tabela 9. Propriedades texturais dos materiais mesoporosos.	59
Tabela 10. Principais parâmetros estruturais para os mesoporosos obtidos pela primeira via de síntese.	62
Tabela 11. Principais perdas de massas percentuais dos materiais mesoporosos sintetizados.	68
Tabela 12. Abreviatura para eletrodos preparados de acordo com suas respectivas composições.	69
Tabela 13. Valores obtidos para análise de precisão e exatidão para determinação eletroquímica de Cu^{2+} , usando o EPCM/R2 nas condições otimizadas.	90
Tabela 14. Variação da corrente de pico anódico do Cu^{2+} , usando EPCM/R2 _{10%} , na ausência e presença de interferentes (M^{2+}).	91
Tabela 15. Parâmetros para avaliação de efeito matriz de cachaça, na detecção eletroquímica de Cu^{2+} usando EPCM/R2 _{10%} .	94
Tabela 16. Determinação de cobre em cachaça por voltametria de redissolução anódica (VRA), usando o método desenvolvido, e por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).	96

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1. Esquema das etapas de síntese do MCM-41 pela rota 1.....	42
Fluxograma 2. Esquema das etapas de funcionalização do MCM-41 pela rota 1.....	43
Fluxograma 3. Esquema das etapas de síntese do 41-MCM-NH ₂ pela rota 2.....	44
Fluxograma 4. Esquema das etapas de síntese do 41-MCM-NH ₂ pela rota 3.....	46
Fluxograma 5. Esquema da construção de um eletrodo de pasta de carbono.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a₀** – Parâmetro de cela unitária
- APTS** – 3-aminopropiltrimetoxisilano
- BET** – Brunauer – Emmett – Teller
- BJH** – Barret, Joyner e Hallenda
- cmc** – Concentração crítica de micelização
- C_o** – concentração da espécie eletroativa
- CTABr** – Brometo de cetiltrimetilamônio, do inglês cetyltrimethylammonium bromide
- d₁₀₀** – Distância interplanar entre os planos (100)
- D_o** – Coeficiente de difusão da espécie eletroativa
- D_p** – Diâmetro de poros
- DPR** – Desvio padrão relativo
- DRX** – Difração de raios-X
- DTG** – Termogravimetria Derivada
- EPC** – Eletrodo de Pasta de Carbono
- EPCM** – Eletrodo de Pasta de Carbono Quimicamente Modificado
- EQM** – Eletrodo Quimicamente Modificado
- FAAS** – Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (FAAS)
- FTIR** – Infravermelho com transformada de Fourier
- hkl** – Plano cristalográfico com Índice de Miller
- I_{pa}** – Corrente de pico anódico
- I_{pc}** – Corrente de pico catódico
- IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry
- LCT** – Direcionamento por Cristal Líquido, do inglês *Liquid Crystal Templating*
- LD** – Limite de detecção
- LQ** – Limite de quantificação
- M41S** – Mobil 41 Syntesis (Família de Materiais Mesoporosos)

- MCM-41** – Mobil Composition Matter of number 41
- MCM-48** – Mobil Composition Matter of number 48
- MCM-50** – Mobil Composition Matter of number 50
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- R1_a** – Material mesoporoso obtido pela primeira rota sintética
- R1_b** – Material mesoporoso funcionalizado obtido pela primeira rota sintética
- R2** – Material mesoporoso funcionalizado obtido pela segunda rota sintética
- R3** – Material mesoporoso funcionalizado obtido pela terceira via sintética
- SAXS** – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
- S_{BET}** – Área superficial do sólido calculada pela equação BET
- TEOS** – Tetraetilortosilicato
- TG** – Termogravimetria
- V_p** – Volume de poros
- VPD** – Voltametria de Pulso Diferencial
- VRA** – Voltametria de Redissolução Anódica
- VRAd** – Voltametria de remoção por adsorção
- VRC** – Voltametria de Redissolução Catódica
- Wt** – Espessura de parede

1. INTRODUÇÃO

Desde que as matrizes de sílica mesoporosas foram estudadas pela primeira vez por pesquisadores da *Mobil Corporation* em 1992, esse material vem sendo explorado para diversas aplicações químicas, como desenvolvimento de sensores, liberação de fármacos, áreas de catálise, adsorção, extração e outras [1-4].

Essa vasta aplicabilidade deve-se à grande quantidade de grupos silanóis na parede do material possibilitando a introdução de um grande volume de grupos funcionais não só no interior dos poros, mas também na sua superfície [5]. Somado a isso, tornou-se comum o uso de mesoporosos funcionalizados para a adsorção de íons metálicos e complexos de metais, o que despertou o interesse no estudo de alternativas de detecção de íons de metais pesados, visto a necessidade de monitoramento destes [6].

O Cu^{2+} é um elemento essencial aos organismos vivos, mas em grandes quantidades pode causar danos ao meio ambiente e diversos distúrbios aos seres humanos [7]. A legislação brasileira estabelece limites máximos do íon metálico em diversos alimentos e bebidas, levando em consideração o modo de produção dos mesmos. Uma das bebidas em que a regulamentação é conhecida nacionalmente e internacionalmente é a cachaça, a qual é produzida em alambiques de cobre, ou em colunas de aço inoxidável, exigindo cuidados para minimizar a contaminação do produto final [8-10].

Dentro desse contexto, busca-se o desenvolvimento de técnicas alternativas, seletivas e sensíveis para o monitoramento de traços desses íons metálicos tóxicos e que supram outras necessidades, como a facilidade de manuseio, detecção *in loco* e baixo custo, quando comparado com as técnicas que usam equipamentos de alto custo como o espectrômetro de absorção atômica [11-12].

Assim sendo, os sensores eletroquímicos aparecem como alternativa simples, suprimindo as necessidades supracitadas para monitoramento de níveis traços de cobre [13]. Para esse tipo de detecção eletroquímica, utiliza-se o método de redissolução (*stripping*), usando uma etapa de pré-concentração e

modifica-se a superfície do eletrodo com grupos funcionais que viabilizem a interação com o analito, aumentando a sensibilidade do eletrodo e consequentemente diminuindo o limite de detecção [14-15]

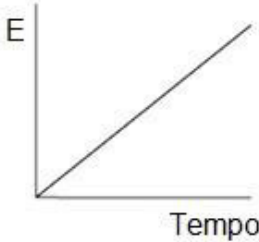
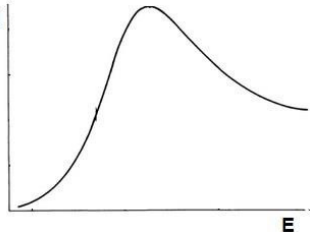
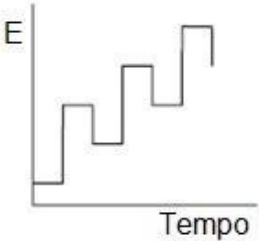
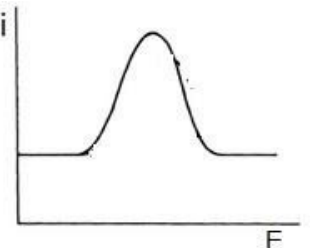
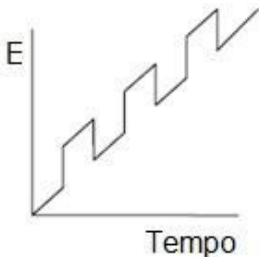
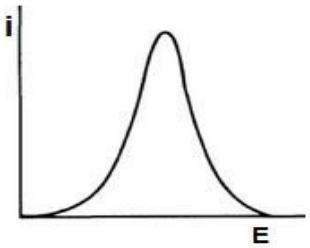
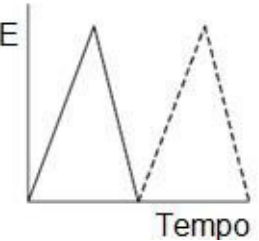
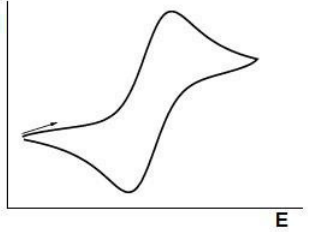
Dentre os sensores eletroquímicos, o eletrodo de pasta de carbono (EPC) é o mais simples de ser preparado, e oferece praticidade na imobilização de compostos com grupos funcionais na superfície do eletrodo, envolvendo um processo rápido de maceração mecânica durante a obtenção do eletrodo [16-19].

1.1 Métodos Eletroanalíticos: Voltametria

Segundo Skoog [20] os métodos eletroanalíticos englobam um grupo de técnicas capazes de fornecer informações quantitativas como concentrações, estequiometria, velocidade de transferência de carga e/ou massa, entre outros, através de propriedades elétricas de um analito em solução, quando submetido à uma célula eletroquímica.

As técnicas voltamétricas relacionam as propriedades tempo, tensão e corrente. O sinal analítico é adquirido após a aplicação de um sinal de excitação, em forma de potencial variável, no eletrodo de trabalho, o qual promove um pico de corrente, correspondente à quantidade de analito presente no meio. O gráfico que correlaciona os valores de corrente adquiridas na faixa de potencial aplicado é denominado voltamograma [21]. Existem quatro tipos de voltametria mais comuns: hidrodinâmica, de pulso diferencial, cíclica e de onda quadrada; os tipos de voltametria são pré-determinados de acordo com a forma das ondas dos sinais de excitação aplicado (Tabela 1).

Tabela 1. Tipos de voltametria e seus respectivos sinais de excitação e voltamogramas característicos. **Fonte:** Adaptado Skoog, 2001 [20].

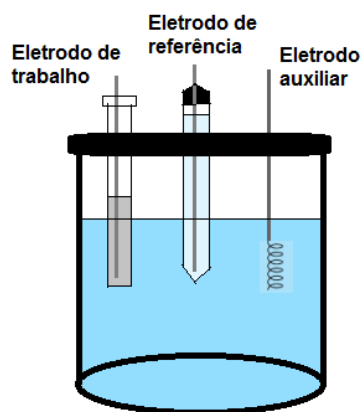
Tipo de voltametria	Tipo de sinal de excitação	Forma de Sinal de excitação	Voltamograma característico
Voltametria hidrodinâmica /Polarografia	Varredura linear		
Voltametria de onda quadrada	Onda quadrada		
Voltametria de pulso diferencial	Pulso Diferencial		
Voltametria cíclica	Triangular		

Para estudos voltamétricos, é necessário que a célula eletroquímica seja composta por no mínimo dois eletrodos, um eletrodo de referência (com uma área superficial relativamente grande) e um eletrodo de trabalho [22], onde

ocorrerá uma polarização promovida pela aplicação de um dado potencial [21]. As células eletroquímicas comumente utilizadas fazem o uso de um terceiro eletrodo, denominado contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; este deve ser constituído por um material inerte [23], e monitorará a magnitude da corrente elétrica entre ele e o eletrodo de trabalho [24].

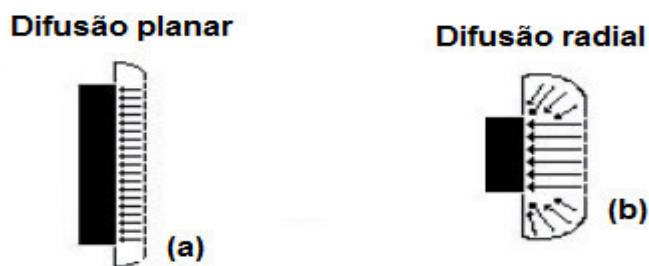
A reação eletroquímica que ocorre entre a superfície do eletrodo de trabalho e os níveis energéticos dos íons/moléculas em solução envolve não apenas transferência de elétrons, mas também transporte de massa [25], que podem ocorrer por difusão, migração e convecção [26]. A imersão dos eletrodos em uma solução eletrolítica (Figura 1), que deve conter um sal inerte em excesso, com concentração de 50 a 100 vezes superior ao analito, evita a formação de um campo elétrico, minimizando o efeito de transporte de massa por migração. O processo convectivo (causado por perturbação mecânica) pode ser minimizado mantendo a solução em repouso durante a aplicação do potencial, dessa forma assegurando que na voltametria, o controle de difusão seja o principal responsável pelo transporte de massa, através da formação de um gradiente de concentração do analito [24, 27].

Figura 1. Esquema de uma célula eletroquímica.



O emprego de microeletrodos (eletrodos que possuem ao menos uma de suas dimensões em escala micrométrica [28]) possibilita que reações eletródicas em estado estacionário ocorram em tempos mais curtos quando comparado aos eletrodos convencionais, isto ocorre pois as micro dimensões proporcionam a formação de uma camada de difusão radial (Figura 2), atribuindo alta velocidade de transporte de massa por difusão e tornando o transporte convectivo negligenciável, possibilitando a realização de medidas em movimento [29-31].

Figura 2. Representação das linhas de fluxo no eletrodo convencional (a) e microeletrodo (b). **Fonte:** Adaptada de Holzle, 2000 [29].



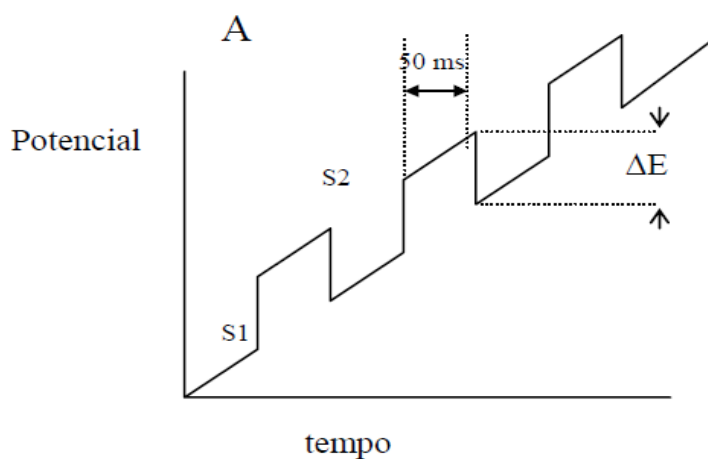
1.1.1. Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)

Entre as técnicas voltamétricas, as de pulso proporcionam menores limites de detecção, sendo a de pulso diferencial a mais sensível [32]. Isso é consequência da aplicação de pulsos de pequenas amplitudes em intervalos de tempo muito pequenos, capazes de corrigir a corrente de fundo, tornando a técnica mais versátil [23, 33].

A voltametria de pulso diferencial (VPD) é assim denominada, pois essa técnica é dependente da corrente diferencial fornecida, ou seja, os resultados de corrente fornecidos são resultantes das diferenças de correntes obtidas em dois tempos de vida do pulso [23]. Na VPD aplica-se ao eletrodo de trabalho

pulsos sobrepostos a uma rampa potencial linear crescente (Figura 3). O primeiro valor de corrente é obtido no momento em que antecede a aplicação do pulso, esse valor de corrente será subtraído do valor coletado após a aplicação do pulso, fornecendo o valor de corrente diferencial correlacionada com o potencial aplicado, gerando um voltamograma com pico de corrente em um dado potencial caracterizando determinado analito [21, 23].

Figura 3. Esquema do potencial de pulso em função do tempo, para voltametria de pulso diferencial. **Fonte:** Skoog, 2001 [20].



Através do sinal analítico obtido, obtém-se a concentração do analito através da equação 1 [35].

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

i_p = corrente do pico (μA)

n = número de elétrons envolvido na reação redox

F = constante de Faraday (coulombs)

A = área do eletrodo (cm^2)

t_m = tempo entre a segunda e a primeira leitura de corrente (s)

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C = concentração do analito (mmol L^{-1})

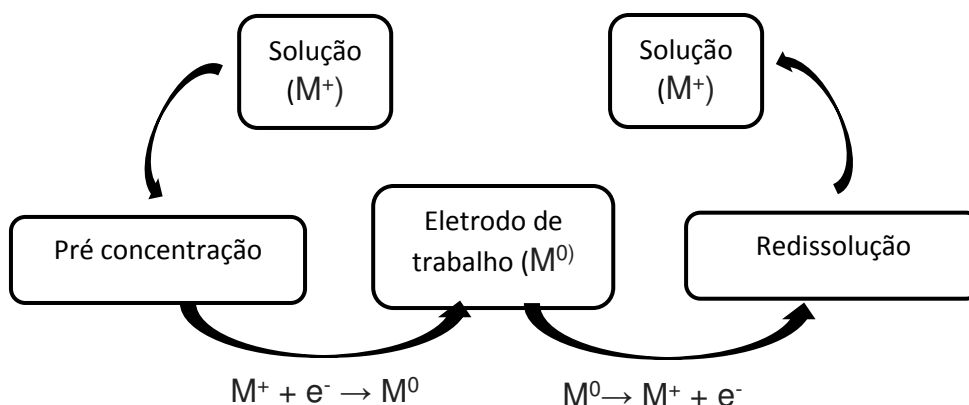
$\sigma = \exp(nF/RT \Delta E/2)$,

1.1.2 Métodos de Redissolução

Os métodos de **redissolução** ou **stripping** são processos eletroquímicos, os quais possuem uma etapa inicial de deposição do analito na superfície do eletrodo de trabalho, sob agitação, a um determinado tempo minuciosamente controlado; seguido de uma determinação por voltametria, através da redissolução do analito inicialmente eletrodepositado no sensor [21].

A classificação dos métodos de redissolução são dadas de acordo como a deposição do analito acontece na superfície do sensor (etapa de pré-concentração), podendo ser: voltametria de redissolução anódica (VRA, voltametria de redissolução catódica (VRC) ou voltametria de remoção por adsorção (VRAd), sendo as duas primeiras realizadas sob condições de eletrólise com aplicação de um potencial negativo (VRA) ou positivo (VRC) [36]. A voltametria de redissolução anódica é indicado principalmente para determinação de íons de metais pesados. Nessa técnica, o eletrodo de trabalho comporta-se como cátodo na etapa de pré-concentração e como ânodo na etapa de redissolução. Desse modo, parte dos íons presentes na solução serão reduzidos sendo eletrodepositados na superfície do eletrodo de trabalho; em seguida a detecção é realizada através da oxidação do analito, redissolvendo-o na solução (Figura 4) [37].

Figura 4. Esquema da reação em um sistema de voltametria de redissolução anódica.



A alta sensibilidade dos métodos de redissolução é atribuída ao passo da pré-concentração do analito, pois após o processo de deposição, a concentração do analito no eletrodo é superior à concentração na solução, possibilitando limites de detecção muito baixos, por isso a escolha da técnica voltamétrica adequada aplicada no passo de determinação é fundamental. O uso da VPD, por exemplo, quando combinada à eletrodeposição podem detectar concentrações nanomolares. O sinal voltamétrico registrado na etapa de determinação fornecerá informações da concentração do analito através da corrente; já o valor de potencial identificará a natureza do analito [15, 21].

1.1.3 Eletrodos Quimicamente Modificados

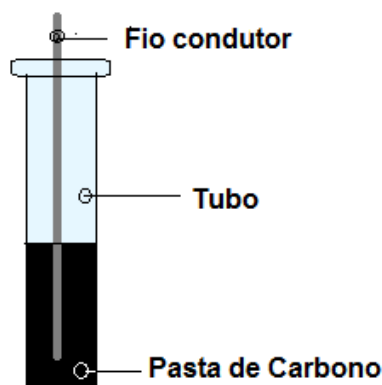
O uso de eletrodos quimicamente modificados (EQMs) é relatado como eletrocatalisadores e sensores eletroquímicos [38-41]. No que diz respeito ao uso como sensores eletroquímicos, o processo de modificação dos eletrodos surge como uma alternativa de melhorar a sensibilidade e seletividade do sensor, através do uso de um material modificante que possua propriedades de eletroafinidade com o analito, como por exemplo, matrizes mesoporosas funcionalizadas [14,42].

Os primeiros eletrodos, na literatura, são à base de mercúrio, possuindo com isso uma elevada toxicidade e um custo relativamente alto. A fim de minimizar estes fatores, a literatura reporta a construção de sensores eletroquímicos fazendo o uso de materiais não nocivos, como carbono (carbono vítreo, pasta de carbono e outros) [43-44].

Dentro desse contexto, o eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) surgiu como alternativa promissora para determinações eletroquímicas, pois diminui o custo de preparo do eletrodo de trabalho e apresenta uma sensibilidade e seletividade considerável, além de oferecer facilidade no preparo e na renovação de superfície (de forma mecânica), otimizando não apenas o tempo de preparo, mas também o de análise. A pasta de carbono é constituída basicamente por uma mistura de grafite em pó, com o modificante químico seletivo selecionado, e um óleo aglutinante [16,45].

Os reagentes que compõem a pasta devem possuir um alto grau de pureza química, para que a técnica não forneça dados que ocasionem em interpretações errôneas. O óleo mineral responsável por preencher os interstícios da pasta deve ser inerte, apresentar baixa volatilidade e imiscibilidade no solvente utilizado, enquanto o pó de grafite deve ter baixa capacidade de adsorção de oxigênio e impurezas eletroativas, além da granulação uniforme [34]. Os suportes do eletrodo de pasta de carbono comumente utilizados são constituídos de polietileno ou vidro, e o contato elétrico mantido por um fio altamente condutor, comumente platina ou cobre (Figura 5).

Figura 5. Esquema de um eletrodo de pasta de carbono (EPC).



1.2 Matrizes Mesoporosas

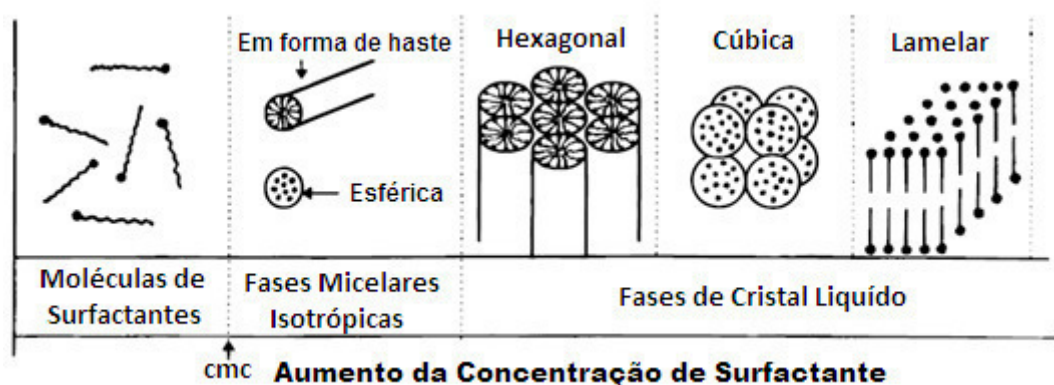
Em 1992, pesquisadores da *Mobil Corporation* descobriram a família de silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S, composta pelo MCM-41, MCM-48 e MCM-50, com poros excepcionalmente grandes, quando comparados à zeólitas de estruturas microporosa, e com estruturas uniformes, trazendo o estudo de matrizes mesoporosas de volta ao foco de pesquisas científicas [5].

Dentre os membros da família M41S, o MCM-41 consiste em uma fase altamente ordenada, possuindo uma matriz hexagonal formada por canais uniformes e unidimensionais de diâmetros que variam de 2 a 10 nm. Esses canais são constituídos por uma matriz de sílica [5, 46].

O controle do diâmetros dos poros é alcançado, durante o processo de síntese pelo uso de surfactantes com cadeias hidrofóbicas de diferentes tamanhos, e através de tratamentos hidrotérmicos pós-síntese adequados utilizando espécies orgânicas auxiliares, tais quais compostos aromáticos, hidrocarbonetos, entre outras, atuando como agentes expansores de micelas [47]. Com isso, em um sistema binário simples de água e agente surfactante, as moléculas de surfactante manifestam-se como componentes muito ativos, com estruturas variáveis, de acordo com a concentração dos mesmos no sistema

(Figura 6). Em baixas concentrações, eles existem energeticamente como moléculas, já com o aumento da concentração, as moléculas de surfactante agregam-se para formar micelas com a finalidade de se atingir a concentração crítica de micelização (**cmc**) - limite de concentração inicial no qual as moléculas monoatômicas agregadas passam a formar micelas isotrópicas. À medida que o processo de concentração continua, matrizes hexagonais aparecem, produzindo as fases hexagonais (MCM-41). O passo seguinte no processo é a união dos cilindros adjacentes, paralelos entre si, para formar a fase lamelar (MCM-50). Em alguns casos, a fase cúbica também aparece antes da fase lamelar. A fase cúbica (MCM-48) geralmente consiste em complexas redes de hastes entrelaçadas em forma de agregados [48-49].

Figura 6. Sequência de fases no sistema binário água – surfactante. **Fonte:** Adaptado Zhao,1996 [48].

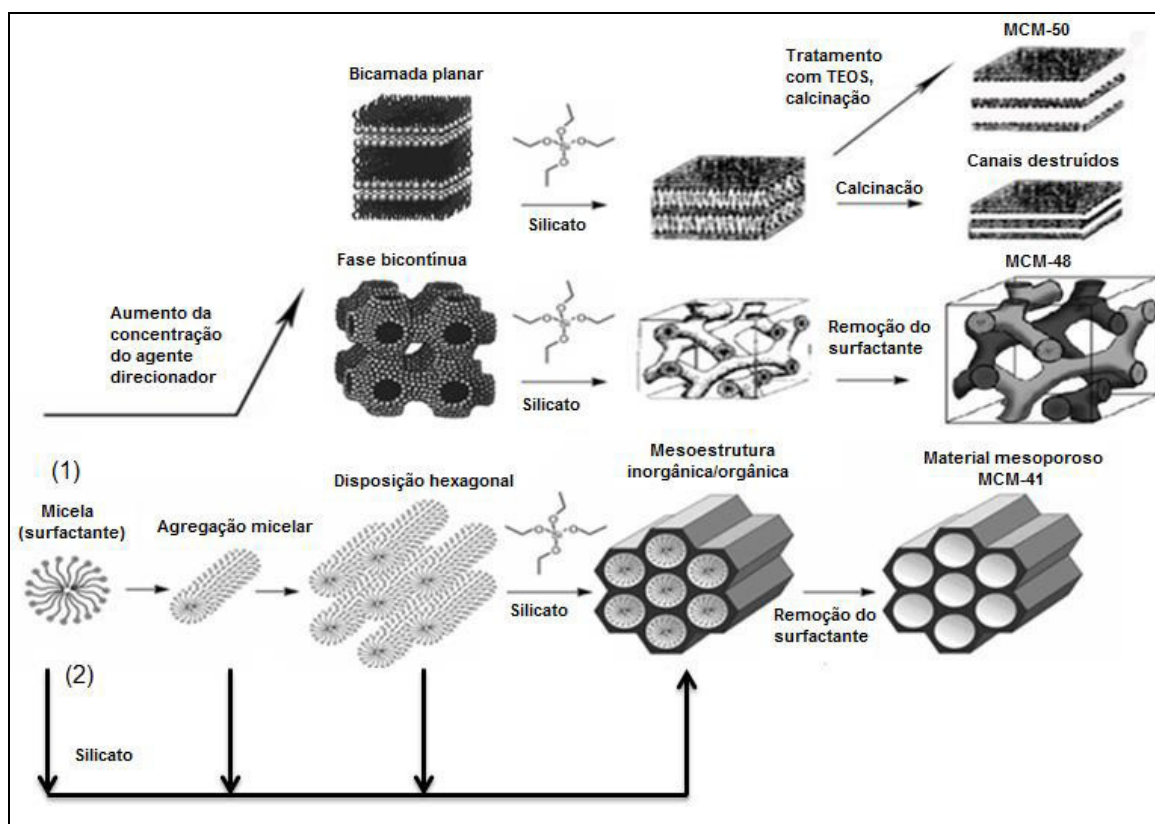


1.2.1 Mecanismo de Formação de Sílica Mesoporosas

É conhecido que a formação de matrizes de sílica porosa é modelada por uma única molécula ou íon. O mecanismo de síntese proposto para o MCM-41 é conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT – do inglês *Liquid Crystal Templating*). Uma característica fundamental do mecanismo LCT é que as mesofases de cristal líquido ou micelas do

surfactante atuam como molde orgânico, em vez de moléculas ou íons individuais, para formação da estrutura inorgânica. Moléculas de surfactantes tem a habilidade para organizar-se dentro de arranjos supramoleculares que formam estruturas de cristal líquido. Todo o processo ocorre por meio de duas vias mecanísticas possíveis, como mostrado na Figura 7: (1) as mesofases do cristal líquido podem se formar antes da adição da espécie de silicato, (2) as espécies de silicato adicionada à mistura reacional podem influenciar a ordenação das micelas de surfactante para a fase desejada de cristal líquido, ou seja, no caso do MCM-41, a mesofase hexagonal. Para o caminho 1 ser operacionalizado é requerido que moléculas de surfactante existam em concentração suficiente para formar uma estrutura de cristal líquido. Esta estrutura serve como um agente direcionador e os ânions inorgânicos de silicatos meramente servem para contrabalancear a carga destes agregados de surfactante completamente ordenados. Para o caminho 2, o surfactante é somente parte do molde. A presença de espécies de íons silicato não somente serve para balancear a carga dos cátions de surfactante, mas também participa na formação e ordenamento da fase cristal líquido [48, 50].

Figura 7. Possíveis mecanismos de formação do M41S. (1) Via inicialização de uma fase cristalina líquida e (2) via cooperação do ânion silicato. **Fonte:** Franco, 2013 [51].



Matrizes de sílicas mesoporosas possuem propriedades químicas e físicas que podem contribuir em vários setores de pesquisa, por meio do controle da sua composição química e modificação por tratamentos químicos [52]. A alta densidade de grupos silanóis nas paredes dos poros beneficia a introdução de grupos funcionais, fazendo com que esses materiais possuam tanto uma estrutura inorgânica (com porosidade e elevada área superficial) como uma capacidade de complexação de grupos funcionais orgânicos que podem ser introduzidos simultaneamente nos poros e na superfície do sílica [53].

As modificações destes materiais podem ser efetuadas por diversos métodos, como os métodos diretos que podem ou não serem hidrotérmicos; e métodos indiretos (conhecidos como pós-sínteses), tais como a impregnação

aquosa, troca iônica do direcionador e imobilização. A abordagem de síntese direta apresenta muitas vantagens, incluindo um melhor controle das cargas e distribuição mais homogênea dos grupos funcionais em todas as paredes mesoporas [54].

Entre os vários grupos funcionais, o grupo funcional $-NH_2$ é um dos mais atraentes, devido às aplicações versáteis fornecidas pelas suas propriedades químicas, que incluem catálise básicas, acoplamento e imobilização de moléculas funcionais e biomoléculas, dispositivo de administração de fármacos, sensores químicos [53], síntese confinada de nanopartículas, adsorção e detecção de íons de metais pesados [6].

1.3 Toxidade e detecção de Cu^{2+}

O cobre é um metal de transição essencial à vida humana, ele atua em processos fisiológicos fundamentais para o organismo [55] como na formação óssea, desenvolvimento do tecido conjuntivo, respiração celular [56], além de ser um cofator responsável por catalisar diversas reações enzimáticas [57-58]. A escassez de cobre no organismo pode gerar anemia ou pancitopenia [56], porém o excesso do mesmo ocasiona a desorganização metabólica celular [57], e está associado a doenças neurodegenerativas graves como as doenças de Alzheimer e Parkinson, além de causar distúrbios em sistemas renais e hepáticos [11, 55, 58].

Através de um efeito de cadeia, o ser humano acaba consumindo o excesso desse metal de transição, não só pela água potável, que muitas vezes não é devidamente tratada, mas também através de alimentos e bebidas [7]. A principal causa para o excesso de substâncias que trazem riscos à saúde em alimentos e bebidas é o seu contato direto com embalagens e equipamentos utilizados durante todo o processo de produção, fracionamento, armazenamento e comercialização do produto [59].

Convencionalmente o Cu^{2+} é detectado por Absorção atômica (AAS) e espectroscopia de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [45]; porém esses métodos fazem o uso de instrumentos caros, quando comparados

à potenciostatos por exemplo, [11-12], tornando muitas vezes as análises inviáveis. Dentro desse contexto busca-se desenvolver técnicas sensíveis, versáteis, portáteis e de baixo custo a fim de detectar traços de cobre [44].

Dentre os métodos sugeridos pela literatura (ressonância paramagnética eletrônica, calorimetria, fluorescência, sensores óticos), os sensores eletroquímicos surgem como uma alternativa promissora, pois além de serem sensíveis e seletivos como os métodos convencionais, oferecem respostas rápidas, com facilidade de operação, capacidade de miniaturização e possibilitando a detecção in loco, visto que é possível obter-se um potenciostato [13, 60].

No desenvolvimento de sensores eletroquímicos, a sensibilidade e seletividade é melhorada pela escolha do material modificante. Assim, espera-se que esse material com propriedades químicas específicas, seja capaz de facilitar o eletrodo na conversão dos íons metálicos em sinal elétrico, seja por atração eletrostática ou por complexação, desencadeando uma reação redox. A imobilização de nanomaterias em eletrodos de trabalho tem despertado interesse à comunidade científica e pode-se observar o crescimento do uso de nanopartículas de ouro, nanotubos de carbono e sílica mesoporosas para detecção de íons de metais pesados [13, 60-61].

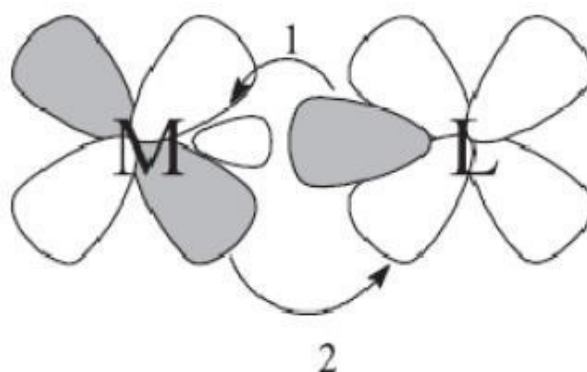
O uso de diversos materiais como polímeros [62], fármacos [63-64], fibras [65] e sílicas funcionalizadas (Tabela 2); imobilizados em eletrodos de pasta de carbono vem sendo reportado na literatura para a detecção eletroquímica de cobre.

Tabela 2. Eletrodos de pasta de carbono modificados com sílica para detecção de Cu^{2+} .

Modificante	LD		Fonte
	nmol L ⁻¹	μg L ⁻¹	
Sílica	4,00	0,25	[66]
Sílica (MCM-41)	80,00	5,08	[67]
Sílica (HMS)	5,00	0,31	[68]
Sílica gel	31,00	1,96	[69]

Materiais mesoporosos, podem ser funcionalizados com ligantes quelantes que possuem espécies eletrodoadoras (bases de Lewis), tais como N, O, S e P, estes, podem coordenar-se a íons de metais tóxicos (ácidos de Lewis) [13], visto que essas espécies possuem pares de elétrons capazes de formar ligações σ estáveis, e orbitais híbridos capazes de receber elétrons possibilitando o processo de retrodoação (*Figura 8*), compartilhamento de densidade eletrônica com íons de metais tóxicos (ácidos de Lewis) [70].

Figura 8. Representação das interações meal-ligante: 1. Ligação σ ; 2. Retrodoação π .



O uso de sílicas mesoporosas funcionalizadas é comum para a remoção e/ou detecção de íons metálicos ou até mesmo complexos de metais [70-72]. Segundo o conceito de Pearson, baseado no princípio da polarizabilidade, onde as espécies químicas terão afinidade por outras espécies de mesmo grau de polarizabilidade, o íon de cobre é um ácido intermediário, possibilitando fazer ligações com uma variedade de bases, sejam elas, intermediárias, duras ou moles (Tabelas 3 e 4) [73], abrindo um vasto leque de possibilidades para a detecção seletiva de cobre.

Tabela 3. Ácidos de Lewis. **Fonte:** Adaptada de Pearson, 1963 [73].

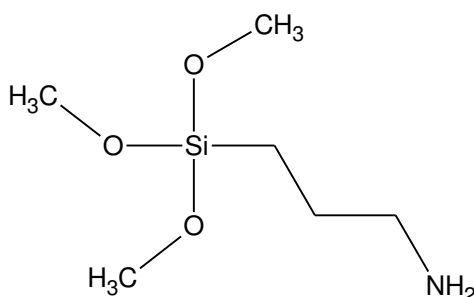
Dureza	Ácidos
Duro	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Si^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+}
Intermediário	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , NO^+
Mole	Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+} , I^+ , Br^+ , Cs^+ , Pd^{2+}

Tabela 4. Bases de Lewis que podem se coordenar ao cobre. **Fonte:** Adaptada de Pearson, 1963 [73].

Dureza	Bases
Dura	NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^-
Intermediária	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , N_2 , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^-
Mole	HR^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RNC , CO , SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_2S , RSH

A literatura reporta uma série de mesoporosos funcionalizados para a remoção de Cu^{2+} , como extração de fase sólida [74-76], bem como a detecção deste íon através do desenvolvimento de sensores óticos [77] e eletroquímicos [78]. A aminofuncionalização de materiais também é relatada para a detecção de metais traço, devido à facilidade que os grupos amino tem em coordenar-se com o íons metálicos [79]. O uso de material mesoporoso funcionalizado com 3-aminopirilmetoxissilano (APTS) (Figura 9) é reportado para a adsorção de metais e complexos de metais [70], sugerindo que esse funcionalizante seja uma alternativa promissora para a detecção eletroquímica de cobre, uma vez que o material mesoporoso tem uma área relativamente extensa. Além disso, quando funcionalizado, esse tipo de estrutura apresenta uma quantidade significativa de grupos amina, [70-71] tornando o sensor eletroquímico ainda mais eficiente e seletivo.

Figura 9. Estrutura do aminopirilmetoxissilano (APTS).



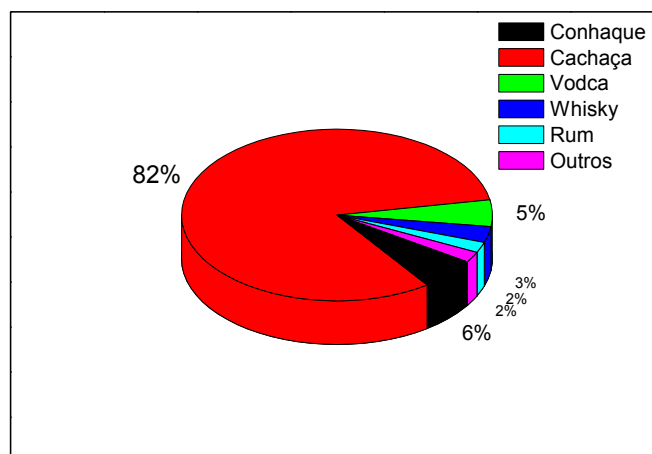
1.4 Detecção de Cu^{2+} em amostras de cachaça artesanal

Nos meados do século XVI, nos engenhos de açúcar, os escravos descobriram uma bebida obtida através da fermentação e destilação do melaço da cana-de-açúcar [80], hoje classificada segundo o artigo 53 do decreto Nº 6.871 da República Federativa do Brasil como **cachaça**, denominando o tipo de aguardente de cana produzido exclusivamente no Brasil, com graduação

alcoólica de 38 a 48% (V/V) à 20 °C, tolerando a adição de açúcares em até 6 g L⁻¹ [81].

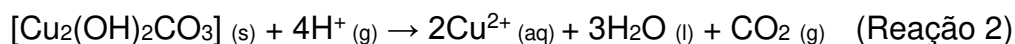
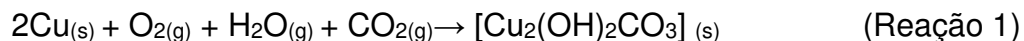
O consumo de bebida alcoólica no Brasil é liderado pela cerveja (88,9%), seguido das bebidas destiladas (7,5%), entre estes o consumo de cachaça é de 82% (Figura 8), tornando-a a segunda bebida alcoólica mais consumida no país [82]. Estima-se que a produção de cachaça no Brasil é cerca de 1,2 bilhões de litros por ano, e 70% do total comercializado é de origem industrial, enquanto 30% é artesanal [80,82].

Figura 10. Consumo de bebidas destiladas no Brasil. **Fonte de dados:** SEBRAE, 2012 [82].



Embora a legislação não estabeleça distinção entre os produtos finais das destilarias industriais e dos alambiques artesanais, existem, na prática, muitas diferenças entre as cachaças artesanais e industriais. As indústrias utilizam colunas de destilação e tonéis de aço-inox durante a destilação, e a fermentação é resultante da adição de produtos químicos, enquanto que na cachaça artesanal a etapa de destilação é realizada em alambiques de cobre, em sua maioria, e a fermentação acontece naturalmente, conferindo melhor qualidade de aroma e sabor ao destilado [82-83].

Em contrapartida, quando o alambique de cobre é exposto à umidade e gás carbônico, o metal é oxidado dando origem à uma camada de tom esverdeado, conhecida como “azinhavre” (Reação 1) e os vapores alcoólicos, de natureza ácida, gerados na etapa de destilação são capazes de dissolvê-lo (Reação 2), arrastando íons de Cu^{2+} para o aguardente final [84-86].



A legislação brasileira determina o limite de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre em cachaças e a literatura relata limites ainda inferiores como os permitidos pelos Estados Unidos da América ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$), e países da União Européia ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), refletindo na dificuldade de exportação da aguardente brasileira [87] e justificando o baixo índice de exportação (1-2%) de toda a cachaça produzida no país [80]. Contudo, considera-se a importância do controle de qualidade de cachaças através de análises laboratoriais, considerando não só a composição orgânica mas também a inorgânica [88].

Cesarino [89] e Tavares [90] relatam o uso de eletrodos modificados para o monitoramento de Cu^{2+} em cachaça. Dentro desse contexto buscou-se desenvolver um eletrodo modificado com matriz de sílica mesoporosa para detecção eletroquímica de íons cobre em cachaça.

2 OBJETIVOS

2.2 Objetivo Geral

Sintetizar matrizes de sílica mesoporosa funcionalizadas e aplicá-las como modificante de eletrodo de pasta de carbono para o desenvolvimento uma metodologia sensível e seletiva para detecção eletroquímica de Cu^{2+} em cachaça.

2.3 Objetivos Específicos

1. Sintetizar matrizes de sílicas mesoporosas funcionalizadas em diferentes condições, e caracterizá-las a fim de avaliar as propriedades estruturais e texturais.

2. Avaliar o desempenho dos eletrodos quimicamente modificados (EPCMs) com os materiais sintetizados, para detecção eletroquímica de Cu^{2+} e selecionar o mais sensível para estudos de otimização e validação do método.

3. Determinar o teor de íons de cobre em cachaça artesanal pelo método eletroquímico desenvolvido e comparar os resultados com os obtidos pela técnica convencional de espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Para o desenvolvimento da etapa experimental da pesquisa foram utilizados reagentes de grau de pureza analítica listados na Tabela 4.

Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fórmula Molecular	Fabricante	Pureza
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr)	$C_{19}H_{42}BrN$	Neon	98%
Silicato de sódio	Na_2SiO_3	Vetec	95%
Sílica gel	SiO_2	Vetec	99%
3-aminoprilmetoxisilano (APTS)	$C_6H_{17}NO_3Si$	Merck	97%
Álcool etílico	CH_3CH_2OH	Neon	99,8%
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	Vetec	99,5%
Diclorometano	CH_2Cl_2	Isofar	99,5%
Ácido acético	CH_3COOH	Vetec	99,7%
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	Aldrich	99%
Fosfato de sódio monobásico	NaH_2PO_4	Synth	98-102%
Fosfato de sódio bibásico	Na_2HPO_4	Synth	99%

Cloreto de amônio	NH_4Cl	Vetec	98%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Merck	25%
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	37%
Grafite em pó	C	Aldrich	99,9%
Hidróxido de sódio	NaOH	CRQ	98%
Nitrato de cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Synth	98%
Hexano	C_6H_6	Synth	98,5%
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	J. T. Baker	100%
Acetato de chumbo (II) trihidratado	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Vetec	-
Cloreto de cádmio	CdCl_2	Aldrich	99%
Cloreto de ferro(II) tetrahidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Vetec	-
Cloreto de zinco	ZnCl_2	Aldrich	98%
Acetato de manganês(II) tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,5%
Acetato de sódio trihidratado	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Reagen	99%
Acido acético	CH_3COOH	Vetec	99,7%

3.2 Síntese dos materiais

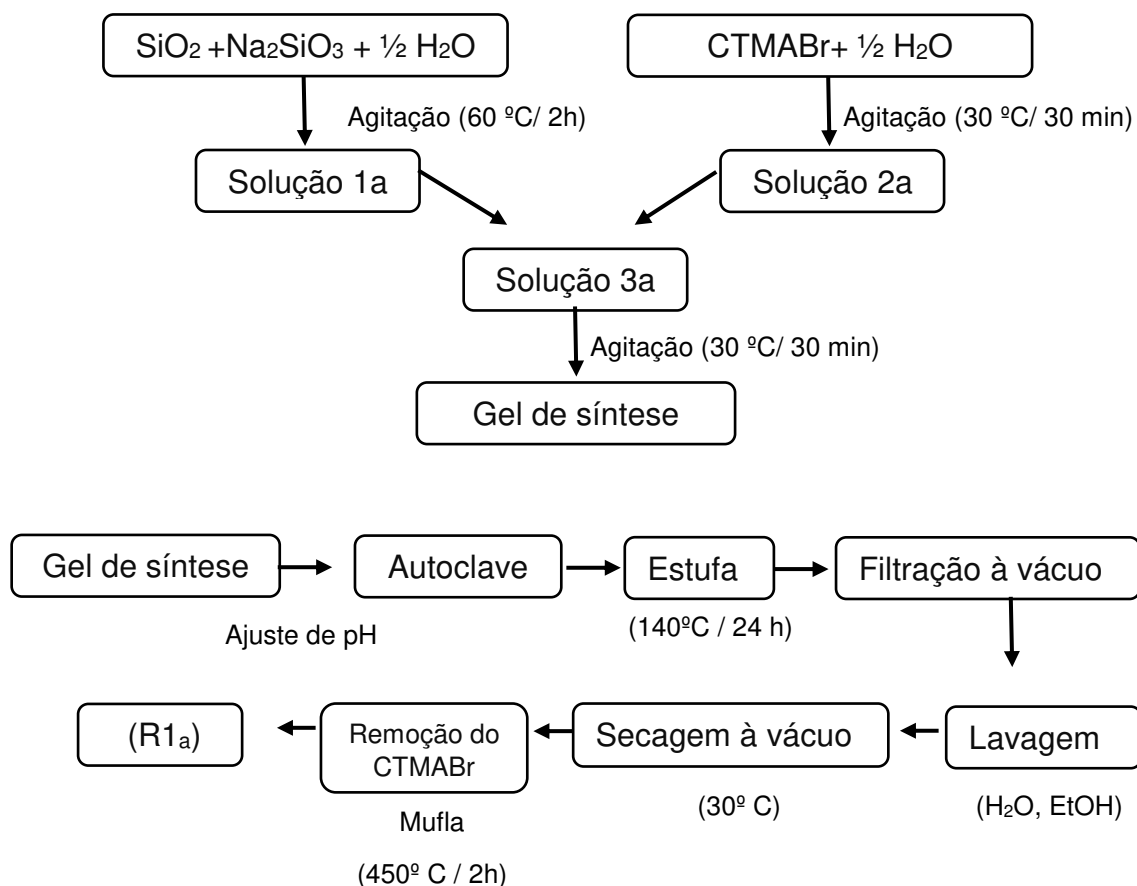
O MCM-41 foi sintetizado e funcionalizado por três rotas hidrotermais distintas; em uma das rotas a funcionalização com APTS foi realizada por

adsorção (R1), enquanto em duas das vias de sínteses a funcionalização foi realizada *in situ* (R2 e R3).

3.2.1 Síntese do MCM-41 (R1)

Na primeira rota de síntese (R1) do material mesoporoso, foi utilizado sílica gel como fonte de silício, silicato de sódio como fonte de sódio e como agente direcionador utilizou-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr – do inglês *Cetyltrimethylammoniumbromide*).

Para esta rota de síntese, preparou-se duas soluções iniciais, como descritos no Fluxograma 1. Para obtenção da *solução 1a*, pesou-se em uma balança analítica a sílica gel (1,36 g) e o silicato de sódio (0,86 g), e adicionou-se, como solvente, 12,52 g de água. Em seguida essa mistura foi mantida sob agitação e aquecimento (60 °C) constantes durante 2h. Ao completar 1h e 30 min de agitação da *solução 1a*, a *solução 2a* foi preparada através da dissolução do CTMABr (2,61 g) em 12,53 g de água, agitando-se constantemente por 30 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida a *solução 1a* foi adicionada à *solução 2a*, originando a *solução 3a*, esta foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 30 minutos, formando um gel de síntese de pH 11 e composição molar 1,000 CTMABr: 0,437 Na₂O :4,580 SiO₂: 200 H₂O. O pH do gel foi corrigido para a faixa entre 9 – 10, com uma solução de ácido acético (30%), induzindo o deslocamento do equilíbrio, favorecendo o envelhecimento e consequentemente, a formação do mesoporoso. Em seguida, para completar o tratamento hidrotérmico, o gel foi transferido para uma autoclave, a qual foi imediatamente levada para a estufa à 140°C, por 24 h. Foi realizada uma filtração à vácuo, do produto obtido, seguido de lavagem com água e álcool etílico, até que a formação de espuma minimizasse significativamente. Posteriormente o produto foi seco no dessecador a vácuo e por fim foi calcinado em uma mufla à 450 °C por 2h, com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, a fim de remover todo o direcionador presente na amostra.

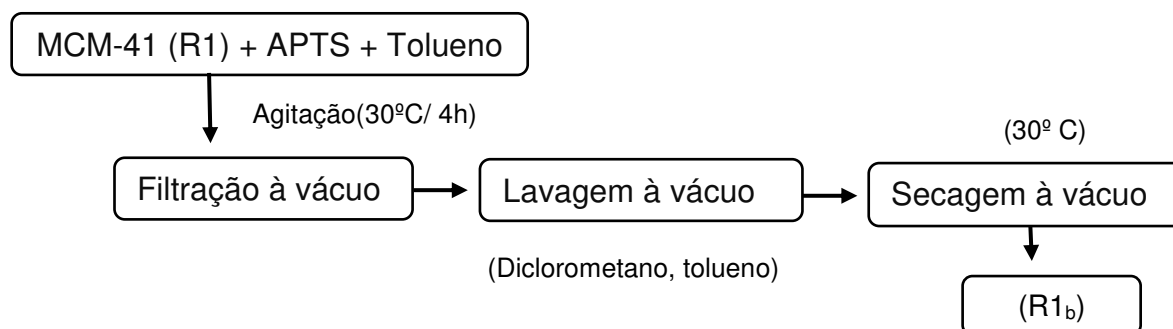
Fluxograma 1: Esquema das etapas de síntese do MCM-41 pela rota 1.

3.2.2 Funcionalização do MCM-41 (R1_a)

A funcionalização do MCM-41 foi realizada pelo método de adsorção, com adaptações do procedimento de Santos [70], (Fluxograma 2). Adicionou-se 0,50 g do MCM-41 calcinado a uma mistura de 100 mL (0,94 mols) de tolueno e 0,52 mL (0,0024 mols) de APTS, e manteve-se por agitação constante durante 4h à temperatura ambiente. A mistura foi filtrada à vácuo em funil de porcelana com papel filtro evidenciando a formação de um pó fino. O produto foi lavado com tolueno e diclorometano, e deixado em repouso por

alguns minutos. Por fim transferiu-se o pó fino para um dessecador à vácuo a fim de eliminar qualquer resíduo de solvente restante.

Fluxograma 2: Esquema das etapas de funcionalização do MCM-41 pela rota 1.

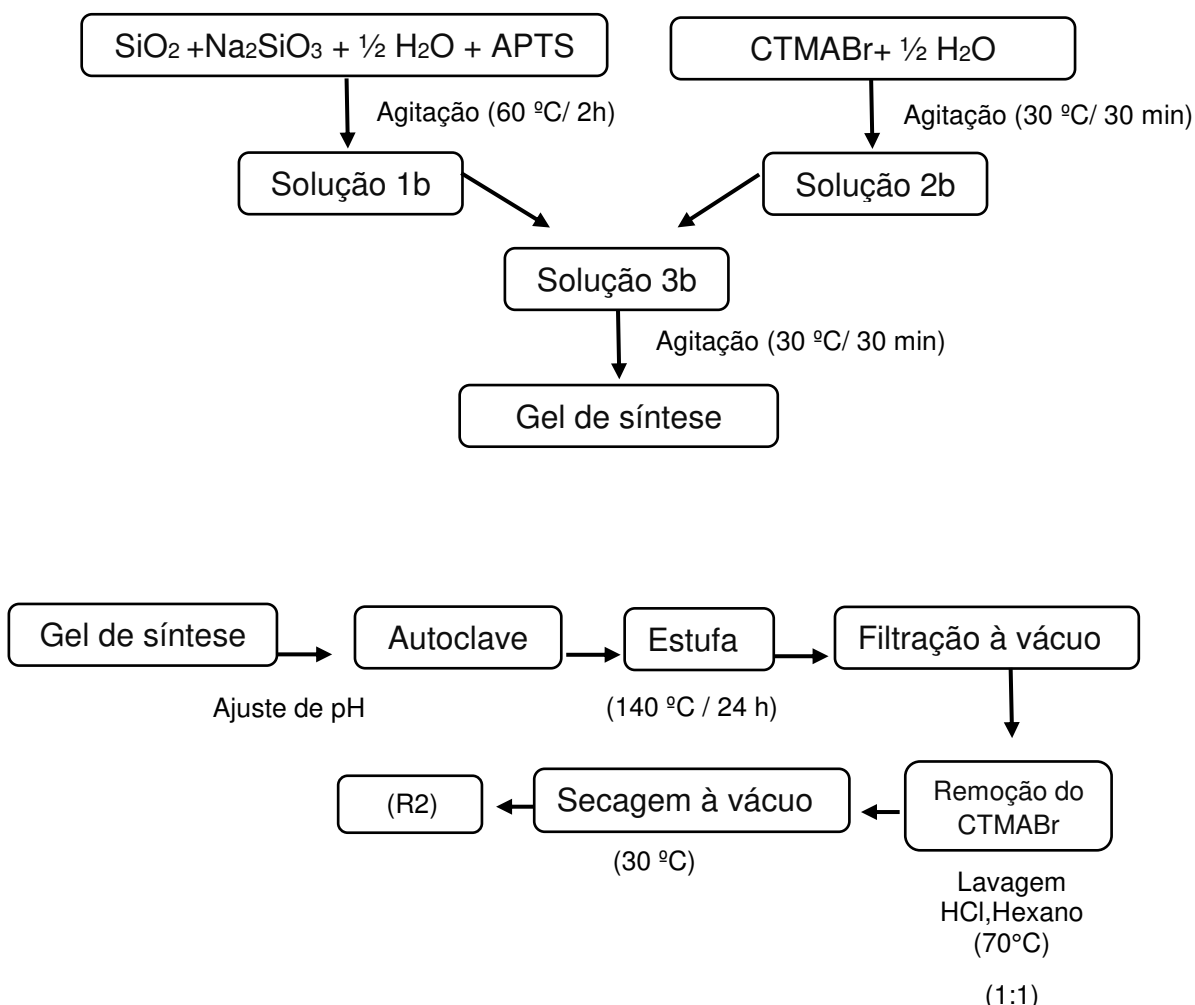


3.2.3 Síntese do 41-MCM-NH₂ (R2)

Na rota 2, o material foi preparado de forma similar à primeira via de síntese, partindo de duas soluções iniciais, e usando a mesma fonte de silício, porém, nessa via de síntese (R2), o MCM-41 é funcionalizado na mesma etapa da formação estrutural (*in situ*) do material mesoporoso (Fluxograma 3). No preparo da *solução 1b* adicionou-se a sílica gel (1,36 g), o silicato de sódio (0,86 g) e o APTS (0,72 mL) à 12,51 mL de água. A *primeira solução de partida* foi mantida sob agitação constante à 60 °C durante 2 horas. Ao completar 1h e 30 minutos de agitação da *solução 1*, a *solução 2b* foi preparada através da dissolução de 2,62 g de CTMABr em 12,59 g de água deionizada requerida para realização da síntese, a mistura foi mantida sob agitação constante por 30 minutos. Em seguida as *soluções 1b* e *2b*, foram misturadas (*solução 3b*) e agitadas por 30 minutos a temperatura ambiente, gerando o gel de síntese. A composição molar do gel de síntese foi 0,10 CTMABr: 0,25 Na₂O: 1,00 SiO₂: 20,00 H₂O: 0,10 APTS. Com uma solução de ácido acético 30% corrigiu-se o

pH da solução 3b para a faixa entre 9 – 10, seguida de transferência imediata para uma autoclave, posteriormente para uma estufa por 24 horas à 140°C. Subsequentemente, o produto formado foi filtrado à vácuo e lavado com uma mistura, pré-aquecida 70°C, de ácido clorídrico e hexano P.A. (1:1), a fim de remover o direcionador do produto final.

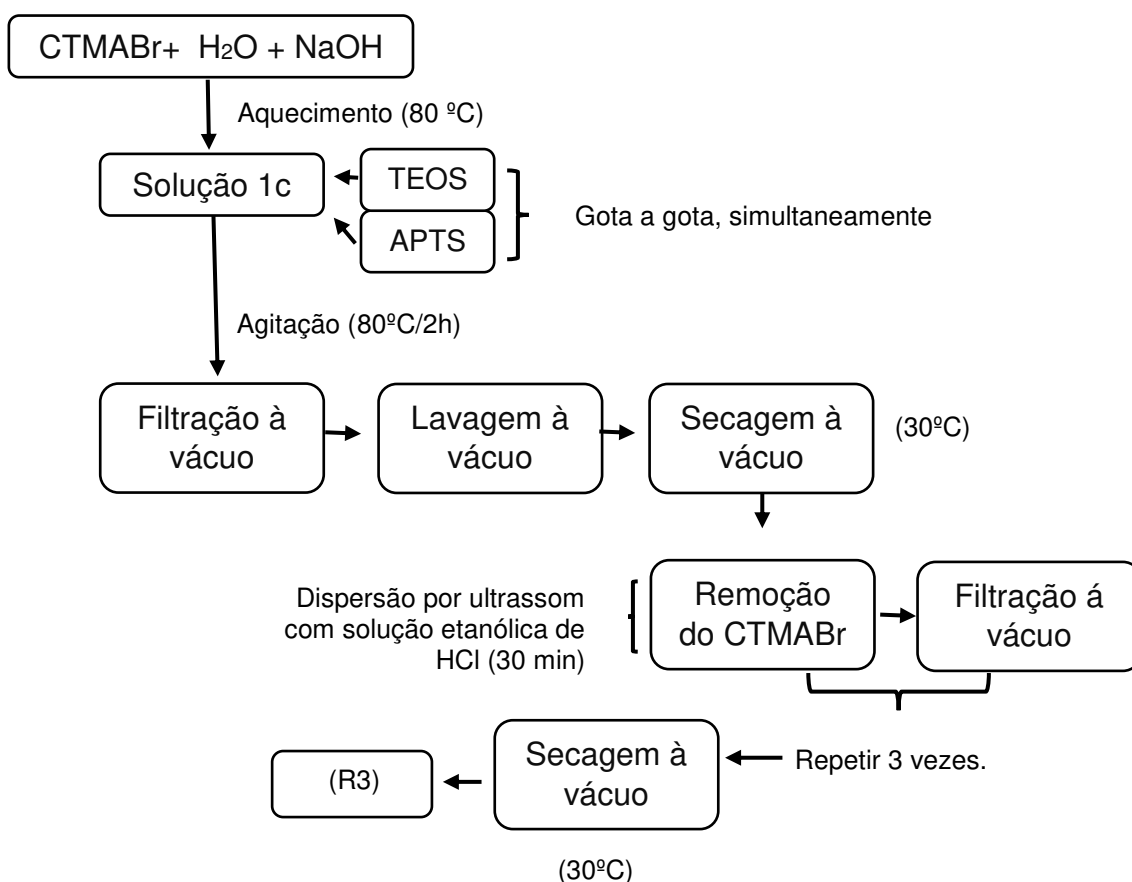
Fluxograma 3: Esquema das etapas de síntese do 41-MCM-NH₂ pela rota 2.



3.2.4 Síntese do 41-MCM-NH₂ (R3)

Assim como na rota 2 (R2), na rota 3 (R3) o material mesoporoso foi funcionalizado *in situ*, porém para esta rota utilizou-se TEOS (tetraetilortosilicato) como fonte de sílica. A terceira via de síntese foi adaptada de Iliade *et al.*, 2012 [91] (Fluxograma 4), e possui apenas uma solução de partida, originada da dissolução de 2 mmol de CTMABr em 336,00 mL de água deionizada. Em seguida adicionou-se 2,45 mL da solução de NaOH (2 mol L⁻¹) e a solução foi mantida em agitação e aquecimento até 80 °C. Posteriormente adicionou-se simultaneamente, gota a gota, 3,50 mL de TEOS (18 mmol) e 0,43 mL de APTS (2 mmol) por aproximadamente 4 min, à solução reacional. A mistura foi agitada constantemente por um período de 2 horas a 80°C. O precipitado formado, foi filtrado à vácuo e lavado com água deionizada e metanol, em seguida seco à vácuo a temperatura ambiente. Na sequência, transferiu-se o produto para uma solução etanólica de ácido clorídrico (15 mL HCl 37% e 120 mL etanol), e levou mistura ao ultrassom por um período 30 minutos, afim de remover o direcionador. Posteriormente, o produto foi filtrado à vácuo. Repetiu-se o procedimento de dispersão em ultrassom seguido de filtração por 3 vezes. E por fim o pó branco foi levado ao dessecador à vácuo a temperatura ambiente.

Fluxograma 4: Esquema das etapas de síntese do 41-MCM-NH₂ pela rota 3.



3.3 Caracterização do Material

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos funcionalizados e não funcionalizado, foi utilizado o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. Os espectros foram obtidos na região entre 4000 e 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu modelo IR Prestige-21.

3.3.2 Difratometria de raios-x (DRX)

As caracterizações por difratometria de raios-x dos materiais mesoporosos obtidos pelas rotas de sínteses 1, 2 e 3 foram realizadas pelo método de pó, em um equipamento da Bruker, modelo D8 Advance, usando como fonte de radiação um alvo de cobre com 1,5418 Å, voltagem 40 kV, corrente de filamento de 40mA. Obteve-se os dados com ângulo de difração (2θ) de 1 a 10°. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Para realizar as caracterizações por termogravimetria, aproximadamente 5 mg dos materiais foram transferidos para cadinhos de platina e em seguida inseridos em uma termobalançada Schimadzu modelo TGA-50. As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, com razão de aquecimento 10°C min⁻¹, em atmosfera de N₂ com vazão de 40 mL min⁻¹.

3.3.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais mesoporosos foram determinadas a 77 K usando um equipamento da Quantachrome modelo ASIQM000-4. Através das isotermas foram determinadas algumas propriedades texturais, tais como, diâmetro de poro, volume de poro, e área total. Para a análise das amostras, cerca de 3,00 mg foram previamente secos durante uma hora, a 300 °C (R1_a) e 200°C (R1_b, R2, R3) sob vácuo. As isotermas foram obtidas na faixa de pressão relativa P/P₀ de 0,05 a 0,99.

A área total foi calculada usando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,05-0,3. O volume de poro foi

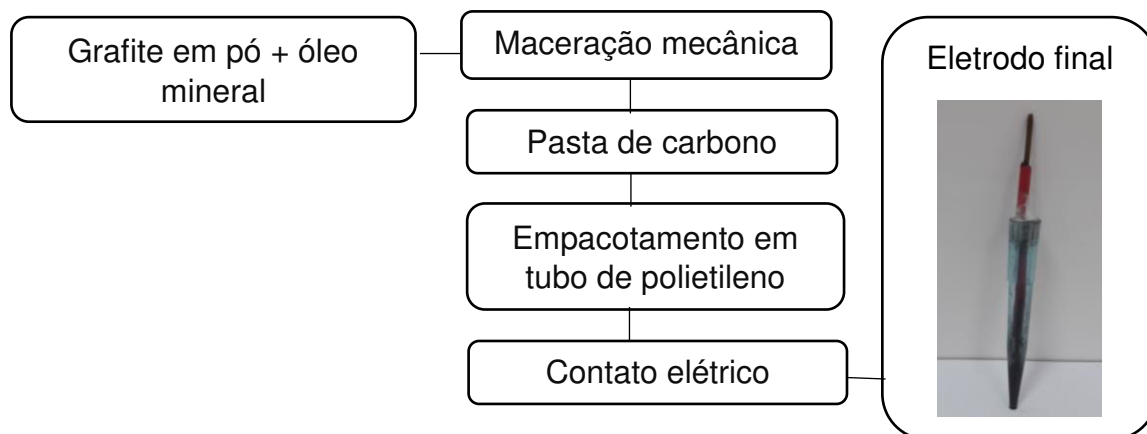
determinado pela adsorção de nitrogênio em pressão relativa de 0,99 e o diâmetro do poro dos materiais mesoporosos puros e funcionalizados através do ramo da isoterma de adsorção pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.4 Preparo e montagem do eletrodo de trabalho

Para obtenção dos eletrodos de trabalho foram preparados 200 mg de pastas de carbono obedecendo à proporção em massa entre pó (grafite + modificante sintetizado) e óleo mineral 7:3 m/m. A proporção grafite:modificante foi otimizada para obtenção de um melhor sinal analítico. A mistura foi submetida à maceração mecânica durante 20 minutos em um almofariz de ágata, obtendo-se uma mistura pastosa homogênea.

Para a montagem do eletrodo de trabalho, uma pequena quantidade da pasta foi adicionada e compactada em um tubo de polietileno. Utilizou-se um fio de cobre para manter o contato elétrico. A renovação de superfície foi realizada mecanicamente, removendo parte da pasta de carbono presente na extremidade de contato com a solução, após a obtenção de cada voltamograma.

Fluxograma 5: Esquema da construção de um eletrodo de pasta de carbono.



3.5 Procedimento Analítico

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 100/Autolab monitorado por meio do software NOVA 2.0 e conectado a uma célula eletroquímica com capacidade para 15,00 mL contendo um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar, e o eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho. As medidas experimentais foram realizadas adicionando-se 10 mL de solução de eletrólito suporte (tampão acetato, fosfato e amoniacal) na célula eletroquímica, submetendo-o a uma aplicação de -0,3 V durante 5 minutos, sob agitação. Em seguida o eletrodo de trabalho foi transferido para outra célula eletroquímica onde se obteve o voltamograma de pulso diferencial do eletrólito suporte numa faixa de -0,4 a 0,3 V, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Posteriormente, com o auxílio de uma micropipeta, foi adicionado um volume da solução estoque de Cu²⁺ na célula eletroquímica e o mesmo procedimento de pré-concentração foi realizado, seguido da obtenção de um voltamograma com pico de oxidação indicando o processo redox do cobre.

3.5.1 Otimização de parâmetros experimentais

No desenvolvimento do método analítico, a otimização dos parâmetros experimentais é de suma importância, pois mostra o quanto cada parâmetro interfere na obtenção do sinal de interesse. O procedimento de redissolução do Cu²⁺ foi repetido diversas vezes, alterando-se condições experimentais em triplicata a fim de obter um sinal analítico mais intenso e definido. Os parâmetros estudados estão dispostos na Tabela 5:

Tabela 6. Condições experimentais analisadas no estudo de determinação de Cu^{2+} .

Parâmetro	Variação
Quantidade de modificante	5, 10, 15, 20 e 25 %
Meio	Tampão acetato (pH 4 e 5) Tampão Fosfato (pH 6 e 7) Tampão amoniacal (pH 8 e 9)
Tempo de pré concentração	0,5 a 15 min
Potencial de pré concentração aplicado	-0,2 a -0,7 V
Velocidade de Varredura	5 a 50 mV s^{-1}

3.6 Preparo das soluções

3.6.1 Soluções de eletrólito suporte

Neste estudo foram preparadas três soluções como eletrólitos suporte e a correção de pH foi realizada gotejando HCl ou NaOH 2,00 mol L^{-1} .

- Tampão amoniacal: preparado pela adição de 0,56 mL de hidróxido de amônio a um balão volumétrico de 250 mL e pela dissolução, em um béquer (50 mL), de 1,34 g de cloreto de amônio em água Milli-Q. Por fim a solução de NH_4Cl para foi transferida para o balão e levada a volume com água.

- Tampão fosfato: preparado pela dissolução de 2,76 g de fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4) e 4,49 g de fosfato de sódio monobásico (NaHPO_4) em 100,00 mL de água Milli-Q.

- Tampão acetato: primeiramente foi preparada uma solução de 1 mol L^{-1} de ácido acético (CH_3COOH). Posteriormente em dois béqueres (50 mL), separadamente, foram dissolvidos 0,24 e 2,41 g de acetato de sódio $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. As soluções salinas foram transferidas para balões volumétricos (100 mL) distintos, adicionando 10 mL da solução CH_3COOH 1 mol L^{-1} e por fim os balões foram completos com água Milli-Q, obtendo soluções com pH próximos a 5 e 6 respectivamente.

3.6.2 Solução estoque de Cu^{2+}

Para desenvolvimento da metodologia eletroanalítica, uma massa de nitrato de cobre foi diluída em água ultrapura a fim de obter uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} . A solução estoque foi armazenada em um frasco de vidro e levada à geladeira.

3.6.3 Solução estoque de interferentes

Para avaliar possíveis interferências, foram preparadas soluções estoque $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} , a partir de uma massa dos respectivos sais: acetato de chumbo (II), cloreto de cádmio, cloreto de ferro (II), cloreto de zinco e acetato de manganês (II). Posteriormente foram diluídas separadamente obtendo-se soluções de 1 e $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ para cada metal, a fim de obter-se na célula eletroquímica concentrações de $0,10$; $1,00$ e $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, sem variações significativas de volume.

3.7 Amostragem, conservação e análise das amostras

Foi adquirida uma amostra comercial da cachaça, obtida artesanalmente em alambiques de cobre. A amostra foi mantida à 22 °C. Para a determinação do analito, 500,00 µL da matriz foi diluída a 10,00 mL em solução tampão fosfato pH 6, transferida para a célula eletroquímica e o método previamente otimizado e validado foi aplicado. O teor de cobre em cachaça, foi determinado por um Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (FAAS), Shimadzu modelo AA-7000 instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários (I) do departamento de Química, utilizando o mesmo nível de diluição (5% cachaça), a fim de comparar os resultados com os obtidos pelo método desenvolvido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Material

4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Nos espectros de infravermelho dos materiais mesoporosos obtidos foram observadas as principais bandas características para mesoporosos do tipo MCM-41 (Figura 10), descritos na literatura [92]. A condensação da sílica, responsável pela formação de superfície do mesoporoso foi evidenciada pelas bandas de alta intensidade em torno de 1080 cm^{-1} provenientes de vibrações das ligações Si-O-Si na estrutura. Os estiramentos simétricos referentes as ligações Si-O foram detectados através das bandas próximas a 790 cm^{-1} , enquanto as bandas intensas em 460 cm^{-1} são consequências de estiramentos assimétricos de Si-O.

Após a funcionalização do mesoporoso obtido pela rota 1, algumas mudanças no espectro foram observadas (aparecimento de novas bandas e alteração na intensidade e na largura de outras) (Figura 10 – R1_b), assemelhando-se aos espectros dos materiais obtidos pela segunda e terceira vias de sínteses (Figura 10 – R2 e R3), devido aos grupos funcionais no material. No espectro do material não funcionalizado (Figura 10 - R1_a), os estiramentos Si-O nos grupos Si-OH foi evidenciado pela banda de média intensidade em 960 cm^{-1} , a qual diminuiu significativamente após a funcionalização, aparecendo apenas em pequena intensidade no espectro da Figura 10 - R1_b, bem como na Figura 10 - R2. Tal fato indica que houve sobreposição de bandas, como consequência da substituição de hidrogênio por ligações Si-O-APTS na estrutura do material, em contrapartida a média intensidade da banda em 951 cm^{-1} na Figura 10 – R3, não indica esse comportamento, sugerindo que a quantidade de APTS incorporado à estrutura foi inferior aos demais.

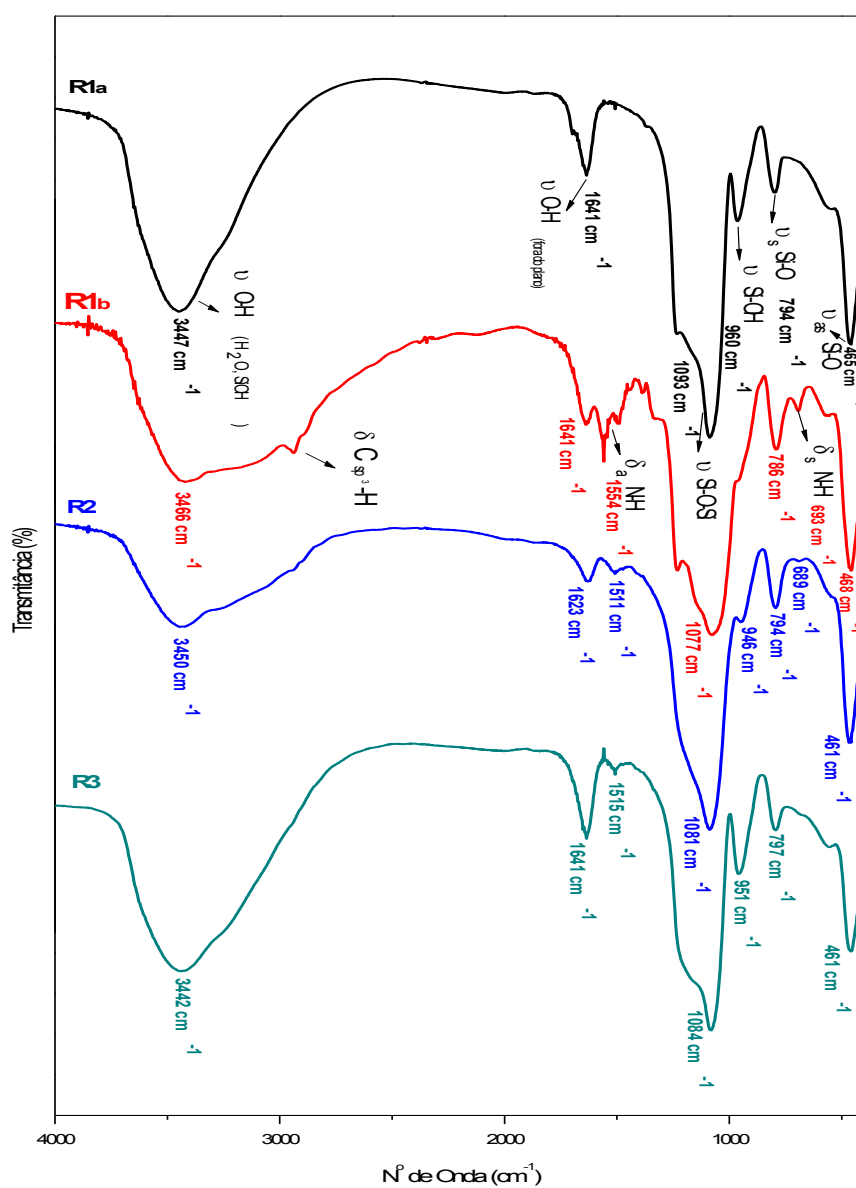
As bandas largas em torno de 3450 cm^{-1} (Figura 10) são atribuídas à presença de hidroxilas provenientes da água adsorvida e Si-OH da superfície. A presença de água é confirmada pelo estiramento de grupos OH fora do plano, através das bandas em 1640 cm^{-1} , em todos os espectros [93-95]. A presença de grupos de amins primárias no material é observado na região do infravermelho por duas bandas em torno de 3400 cm^{-1} [96]. Nos espectros (Figura 10 – R1_b, R2 e R3) não foi possível observar de forma nítida as bandas provenientes de estiramentos N-H, porém quando comparado a R1_a, nota-se o alargamento das bandas em torno 3440 cm^{-1} , sugerindo uma sobreposição entre as bandas de O-H e N-H. A evidência da funcionalização foi o aparecimento das bandas em torno de 1500 cm^{-1} (Figura 10 - R1_b, R2 e R3) atribuídas a deformações angulares em ligações N-H de amins primárias. Para os espectros R1_b e R2, observou-se ainda as bandas de baixa intensidade em torno de 690 cm^{-1} resultantes de deformações simétricas N-H [97]. Outra evidência de que o APTS foi agregado à estrutura do mesoporoso funcionalizado obtido pela primeira via de síntese é o surgimento da banda de baixa intensidade em torno de 2943 cm^{-1} (Figura 10 – R1_a), atribuído ao estiramento C-H (de carbono sp^3) do grupo propil [70]. As frequências vibracionais obtidas, através dos espectros de absorção na região do infravermelho, estão listadas na Tabela 6, com suas respectivas atribuições.

Tabela 7. Frequências vibracionais e suas respectivas atribuições para os mesoporosos obtidos pelas três vias de síntese.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})			
	(R1 _a)	(R1 _b)	(R2)	(R3)
Vibrações Si-O-Si	1093	1077	1081	1084
Estiramento Si-O simétrico	794	786	794	797
Estiramento Si-O assimétrico	465	458	461	461
Vibrações Si-OH	960	-	946	951
OH de Si-OH e H ₂ O	3447	3466	3450	3442
Vibração O-H fora do plano	1641	1641	1623	1641

(H ₂ O adsorvida)				
Deformação angular NH ₂	-	1554	1511	1515
Deformação simétrica NH ₂	-	693	689	-

Figura 11. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais mesoporosos obtidos pela primeira (R1_a – não funcionalizado / R1_b - funcionalizado), segunda (R2) e terceira (R3) via de síntese.



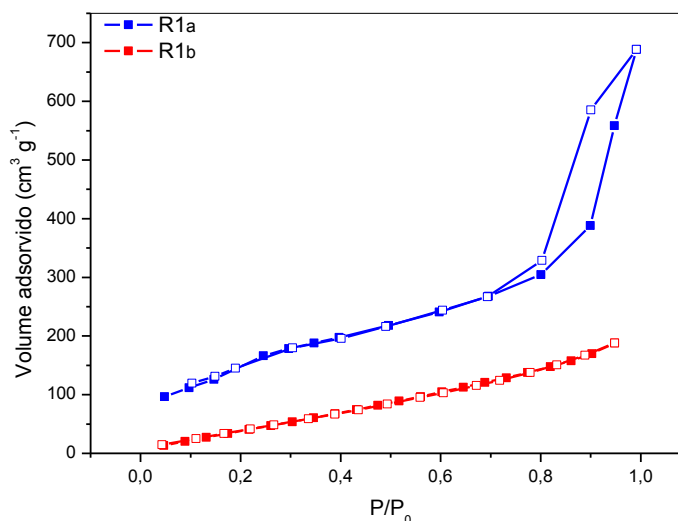
4.1.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77 K

Entre as técnicas de caracterização de sólidos porosos, a adsorção física de um gás é a mais utilizada, pois determina propriedades quantitativas (como tamanho do poro e área superficial), e qualitativas (forma do poro) dos materiais, de acordo com o volume de gás adsorvido pelo sólido. As características das isotermas e propriedades quantitativas fornecidas por (BET) permitem que o material seja devidamente classificado de acordo com os protocolos estabelecidos pela IUPAC [98].

A adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, do material não funcionalizado obtido pela primeira rota sintética (R1_a) (Figura 11 - R1_a), gerou uma isoterma do tipo IV para mesoporosos, com uma histerese tipo H1, típico de MCM-41. Em pressões baixas, ocorre cobertura da monocamada, e posteriormente, a formação do segundo degrau de adsorção, indicando a adsorção da faixa dos mesoporos. Ainda nota-se a presença de um *loop* de histerese entre 0,8 e 1 bar, característica de materiais de poros cilíndricos abertos nas extremidades. O *loop* de histerese é observado quando a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção, indicando que as partículas não possuem poros totalmente uniformes, e esse comportamento é comumente observado em mesoestruturas sintetizadas em pequenas quantidades nos laboratórios de pesquisa [98-100].

Na isoterma do mesoporoso com APTS (R1_b) adsorvido em sua superfície, nota-se a subtração na quantidade de N₂ adsorvido junto ao desaparecimento da histerese anteriormente vista na isoterma do MCM-41. Tais fatos sugerem que os mesoporos tenham se tornados inacessíveis ao nitrogênio (Figura 11 – R1_b) através da obstrução dos mesmos pelo material funcionalizante [101], fato concordante com a informação de substituição de ligações Si-OH por Si-O-APTS, observadas pela minimização da intensidade da banda em torno de 960 cm⁻¹ (Figura 10 – R1_b) no espectro de FTIR.

Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K para mesoporosos não funcionalizado (R1_a) e funcionalizado (R1_b) obtidos pela rota 1.



Os materiais funcionalizados *in situ*, pela segunda (R2) e terceira (R3) rotas sintéticas, também apresentaram isotermas do tipo IV, (Figuras 12-13) segundo a classificação da IUPAC, indicando a formação de mesoestruturas. A amostra R2 é identificada por histerese tipo H1, e a isoterma indicou que a condensação capilar desse material ocorre apenas à pressões relativas mais altas, assemelhando-se ao mesoporoso R1_a em termos estruturais. Em contrapartida a isoterma obtida através da análise do material funcionalizado R3, apresentou classificação de histerese entre os tipos H1 e H2, associando-se a uma estrutura complexa com distribuição de poros e forma não definidas [102], a irreversibilidade das etapas de adsorção e dessorção foi indicada pela presença alças de histerese, em toda a isoterma (Figura 13).

Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K para mesoporoso funcionalizado (R2) obtido pela rota 2.

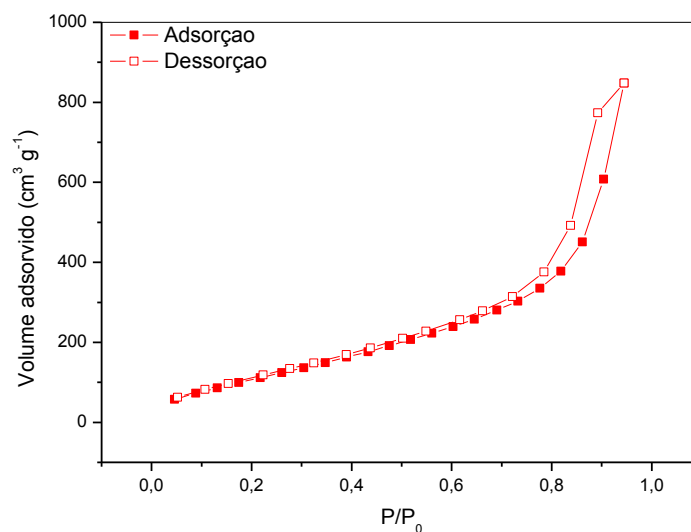
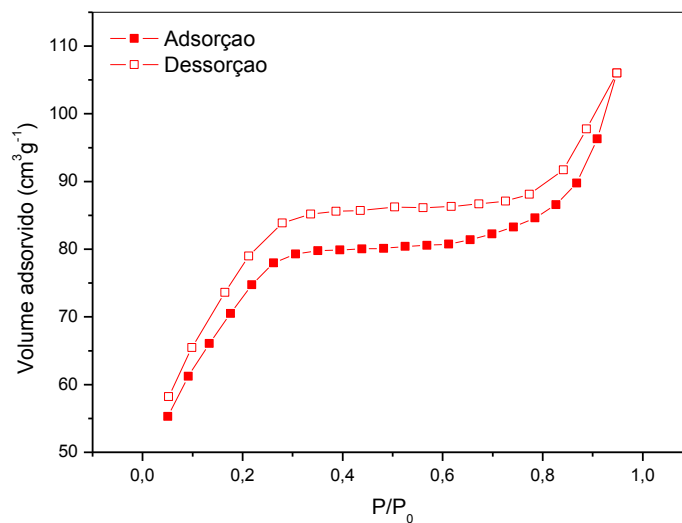


Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K para mesoporoso funcionalizado (R3) obtido pela rota 3.



Comparando as isotermas dos materiais mesoporosos analisados, observa-se que o volume de nitrogênio adsorvido na superfície do R2 foi superior, sugerindo que o produto obtido pela segunda rota sintética tenha tamanho de poro e/ou área superficial (S_{BET}) superior aos demais. Essa hipótese foi confirmada pelos dados de parâmetros estruturais quantitativos (Tabela 7). Os valores médios de diâmetro dos poros (D_p), estão dentro do intervalo de classificação para mesoporoso determinado pela IUPAC [95, 103] confirmando que houve a formação de mesoestruturas pelas três vias de sínteses.

Tabela 8. Propriedades texturais dos materiais mesoporosos.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	Wt
R1_a	187,05	0,28	3,60	1,05
R1_b	158,17	0,26	3,30	1,35
R2	430,53	1,28	3,64	-
R3	11,88	0,05	1,93	-

* Espessura da parede: $W_t = a_0 - D_p$; Diâmetro do poro (D_p); Volume de poro (V_p); a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa; (S_{BET}) Área superficial do sólido calculada pela equação de BET.

Analisando os valores de D_p , e de a_0 (parâmetro de cela unitária obtido pelo DRX), calculou-se a espessura da parede (W_t) para MCM-41 e 41-MCM-NH₂ (R1). A diminuição de área superficial e diâmetro de poros e o aumento da espessura da parede após a funcionalização do MCM-41, estão de acordo com a literatura, confirmando a presença de APTS na estrutura. O mesoporoso (R2) apresentou um área superficial superior aos demais, mesmo funcionalizado, enquanto o (R3) apresentou um D_p inferior para a classificação mesoporosa da IUPAC (2-50 nm), porém aceitável para mesoporosos funcionalizados, sugerindo que não foi obtida uma forma bem definida para esse mesoporoso, devido à baixa área superficial apresentada.

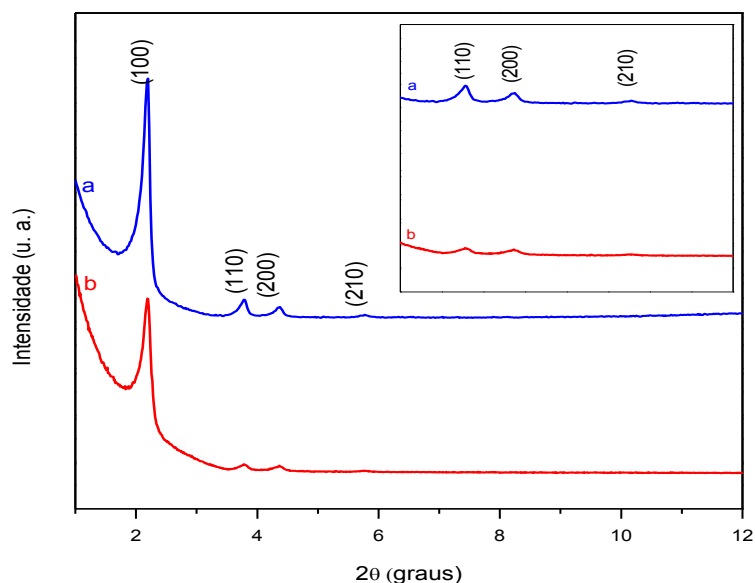
4.1.3 Difractometria de Raios-x

A literatura relata um perfil bem definido para a difratometria de raios-x de baixo ângulo, para materiais mesoporosos do tipo MCM-41, apresentando cinco linhas de reflexão de planos: (100), (110), (200), (210) e (300), em uma faixa onde 2θ varia de 1 a 10. Porém, nota-se com mais frequência a caracterização de mesoporosos pela presença dos três primeiros planos de reflexão [104].

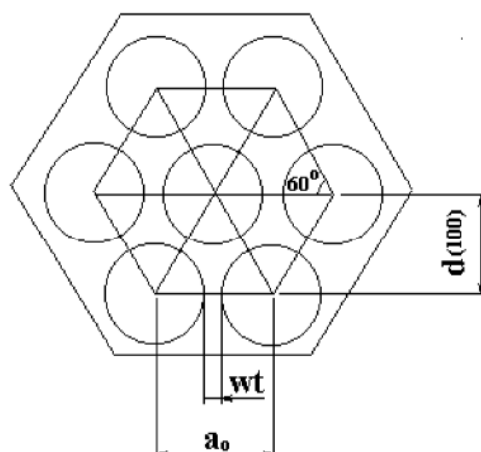
Para o material não funcionalizado, obtido pela primeira via de síntese (R1), observou-se a presença de quatro, dos cinco picos cristalográficos relatados (Figura 14). O conjunto de índices de Miller (100), (110), (200), (210), apresentado pelo difratograma evidenciam a estrutura hexagonal com canais cilíndricos ordenados, típico dessa classe de mesoporosos [99-100,105]. O elevado ordenamento do material é ressaltado pelos índices primários, através da intensidade de (100), e o aparecimento, mesmo que de pouca intensidade, do índice (200) [106].

Notou-se que o difratograma do mesoporoso obtido pela rota 1 após a funcionalização (R1_b) por adsorção (Figura 14) manteve os três primeiros picos referentes aos planos de reflexão característicos, porém com um leve deslocamento na posição e perda de intensidade, resultante de alteração de estabilidade hidrotérmica do material, durante o processo de funcionalização. Essas alterações, junto com o desaparecimento do quarto pico referente ao índice de Miller (210), sugerem que o APTS foi impregnado nos poros da mesoestrutura, porém não houve uma alteração significativa no arranjo hexagonal do material [97, 107].

Figura 15. Difratogramas de raios-X dos mesoporosos, (a) R1_a e (b) R1_b.



Os dados de difratogramas de raios x dos mesoporosos obtidos pela primeira via de síntese possibilitaram o cálculo de parâmetros da estrutura hexagonal (Figura 15) [53] tais quais: distância interplanar $d_{(hkl)}$, e parâmetro de cela unitária (a_0) através das equações 4 e 5. Os resultados (Tabela 8) não apresentaram mudanças significativas e estão de acordo com os relatados na literatura [105, 108]. As informações extraídas dos espectros de FTIR, isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , e difratogramas de raios-X evidenciaram a formação estrutural de mesoporosos do tipo MCM-41 (R1_a: MCM-41 / R1_b: 41-MCM-NH₂) para os materiais sintetizados pela rota 1.

Figura 16. Representação de uma estrutura hexagonal e seus parâmetros.

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\lambda_{Cuka} = 2d_{(100)} \sin\theta \quad (\text{Equação 3})$$

Tabela 9. Principais parâmetros estruturais para os mesoporosos obtidos pela primeira via de síntese.

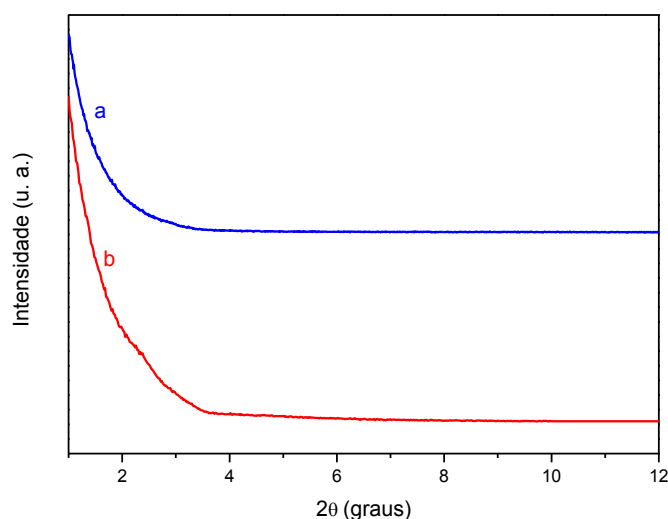
Amostra	Índice (hkl)	2 θ	$d_{(hkl)}$ (nm)	a_0
R1 _a	(100)	2,195066	4,024664	4,647281
R1 _b	(100)	2,191598	4,031033	4,654636

* Plano cristalográfico com Índice de Miller (hkl); ângulo de Bragg (θ); distância interplanar entre os planos hkl ($d_{(hkl)}$); parâmetro de cela unitária (a_0).

Os difratogramas dos materiais funcionalizados (Figura 16) pela segunda (a) e terceira (b) rotas de sínteses não revelaram evidências na formação de planos característicos para mesoestrutura do tipo MCM-41. A análise por BET do mesoporoso R3 já havia apresentado indícios da obtenção de material de forma não tão bem definida, entretanto para R2 a histerese do tipo H1, área superficial e diâmetro dos poros indicaram a formação de

compostos mesoestruturados relativamente bem definidos, supõe-se que como a funcionalização foi realizada *in situ*, a quantidade de APTS introduzido no material R2 pode ter sido significativa a ponto de obstruir os poros, exigindo com isso a aplicação de uma técnica com maior sensibilidade, como análises de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXs), para avaliar se houve a formação estrutural hexagonal com canais cilíndricos ordenados, típicos de MCM-41.

Figura 17. Difratogramas de raios-X dos mesoporoso funcionalizados (a) R2 e (b) R3.



4.1.4 Análise Termogravimétrica

Através das análises termogravimétricas foi possível determinar o teor de compostos orgânicos nas amostras sintetizadas. Na curva termogravimétrica obtida pela análise do MCM-41 (R1_a) (Figura 17a), observou-se uma decomposição gradual na faixa de 200 a 600 °C, associada à hidrólise resultante da condensação de grupos silanóis superficiais que não reagiram [109]. A curva para o 41-MCM-NH₂ (R1_b) (Figura 17b), indicou um teor maior de compostos orgânicos, devido as quedas bruscas de massa, em

duas regiões do termograma, indicando a decomposição do grupo amino inserido durante a etapa de funcionalização. A primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) (Figura 18), permitiu visualizar melhor a faixa exata de temperatura onde cada decomposição ocorre, facilitando a atribuição e o cálculo do teor para cada perda.

As curvas do 41-MCM-NH₂ (R1_b) revelaram a eliminação de 6,23% de massa total, em torno de 100 °C, associada à dessorção de água na superfície do mesoporoso, enquanto a perda (10,30%) em torno de 580 °C está relacionada à decomposição do grupo aminopropil (APTS) [109-110].

Figura 18. Curvas de TG do (a) MCM-41 (R1_a); (b) 41-MCM-NH₂ (R1_b) obtidos pela rota 1.

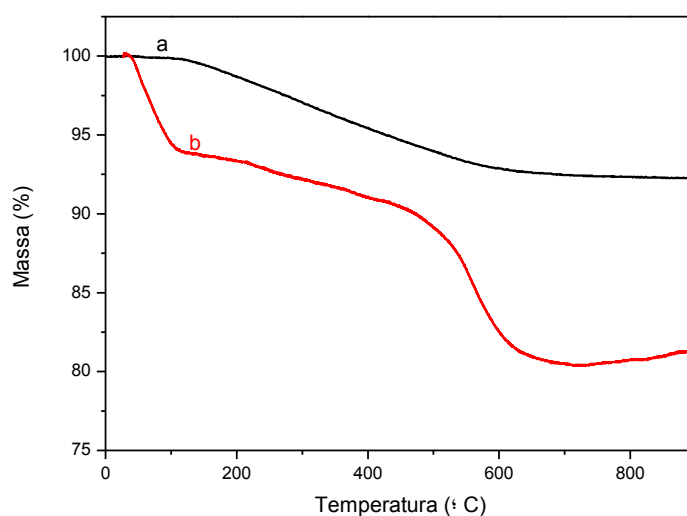
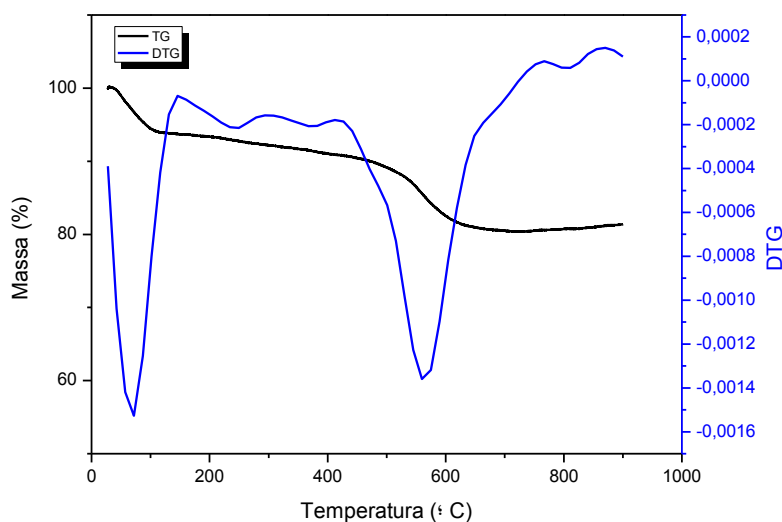
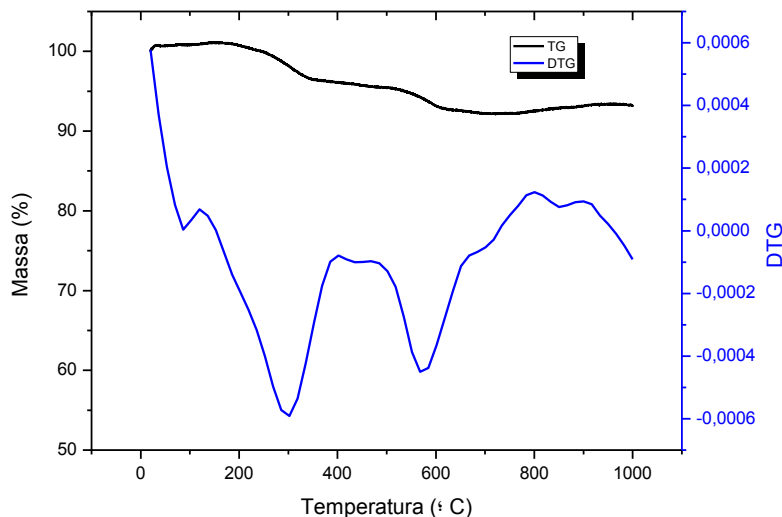


Figura 19. Curvas de TG e DTG 41-MCM-NH₂ (R1_b) obtido pela rota 1.



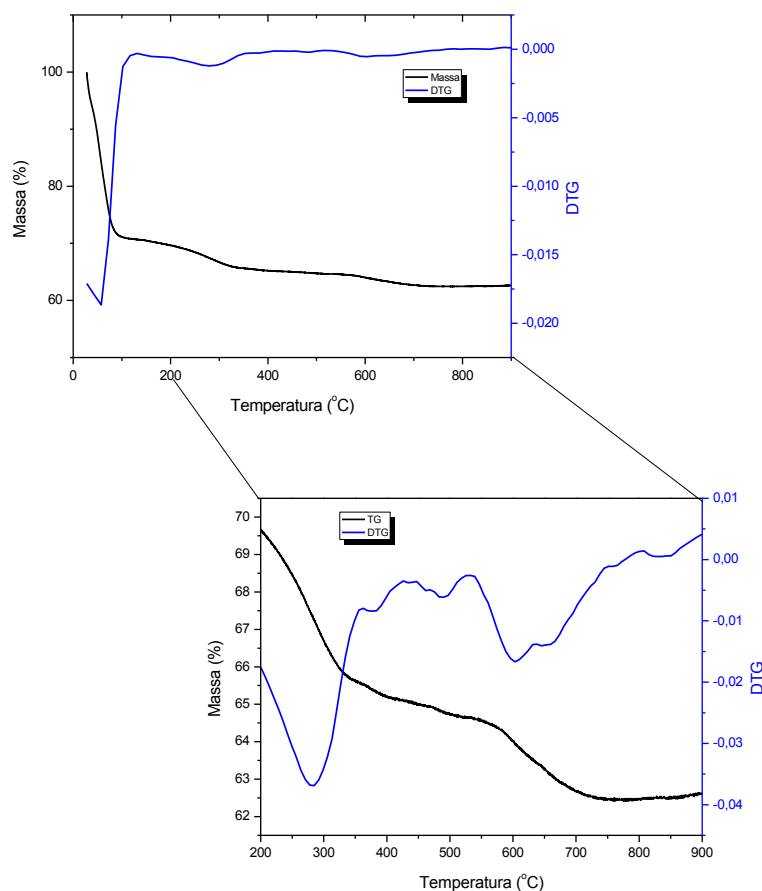
Para o mesoporoso funcionalizado obtido pela segunda rota sintética (R2) a curva de DTG (Figura 19) evidenciou três processos de eliminação durante o aquecimento: duas delas estão de acordo com o termograma obtido pelo MCM-NH₂ (R1_b), uma em torno de 100 °C indicou que havia água adsorvida na superfície do material, e outra correspondente a decomposição do APTS em torno de 590 °C, correspondendo à 3,21% da massa total. O teor de perda relativamente alto (4,02 %), em torno de 300 °C indicou a presença de direcionador na amostra, o que é justificável, visto que para a rota de síntese desse material elimina a etapa de calcinação, aumentando a probabilidade do tensioativo não ser completamente removido durante a etapa de lavagem [105, 111].

Figura 20. Curvas de TG e DTG do mesoporoso funcionalizado (R2) obtido pela rota 2.



O mesoporoso funcionalizado sintetizado pela rota 3 (R3) apresentou um elevado teor de água adsorvida (29,30%) na superfície (Figura 20). Esse fato é atribuído a fonte de sílica utilizada (TEOS) ser mais hidrocópica em comparação a fonte de sílica utilizadas nas rotas R1 e R2 (sílica gel). Devido à intensidade do pico referente à dessorção de água, para melhor visualização, as outras etapas de decomposição do material foram analisadas numa faixa de temperatura de 200 a 900 °C. Evidenciou-se dois eventos: o primeiro em torno de 300 °C e o segunda em torno de 600 °C, demonstrando a eliminação de 4,08% e 2,16% da massa total, indicativos à decomposição do direcionador e do APTS, respectivamente.

Figura 21. Curvas de TG e DTG do mesoporoso funcionalizado obtido pela rota 3 (R3).



Os resultados de TG revelaram que a etapa de lavagem da segunda e terceira vias de sínteses não asseguraram total remoção do agente direcionador, apontando a etapa de calcinação da primeira rota sintética como eficiente para tal remoção. Os dados termogravimétricos comprovaram maior teor de APTS para o mesoporoso funcionalizado (R1_b), hipótese levantada anteriormente pelos dados fornecidos por BET e FTIR. Todas as amostras mostraram-se estáveis à temperaturas superiores a 700 °C, atribuindo estabilidade térmica para as amostras a altas temperaturas. No geral o R3 foi mais instável, e entre as amostra funcionalizada R2 apresentou maior estabilidade e mostrou-se ser menos hidrocópica (Tabela 9).

Tabela 10. Principais perdas de massas percentuais dos materiais mesoporosos sintetizados.

Atribuição	Teor na amostra (%)			
	R1 _a	R1 _b	R2	R3
Dessorção	0,3	6,2	0,4	29,3
De água				
Decomposição do tensioativo	-	-	4,0	4,1
Decomposição do APTS	-	10,3	3,2	2,1
Hidrólise Si-OH e outras	3,6	2,1	0,5	2
Total	3,9	18,6	7,7	37,6

4.2 Aplicação eletroquímica

4.2.1 Comportamento eletroquímico de Cu^{2+} frente ao eletrodo de pasta de carbono e eletrodos quimicamente modificados.

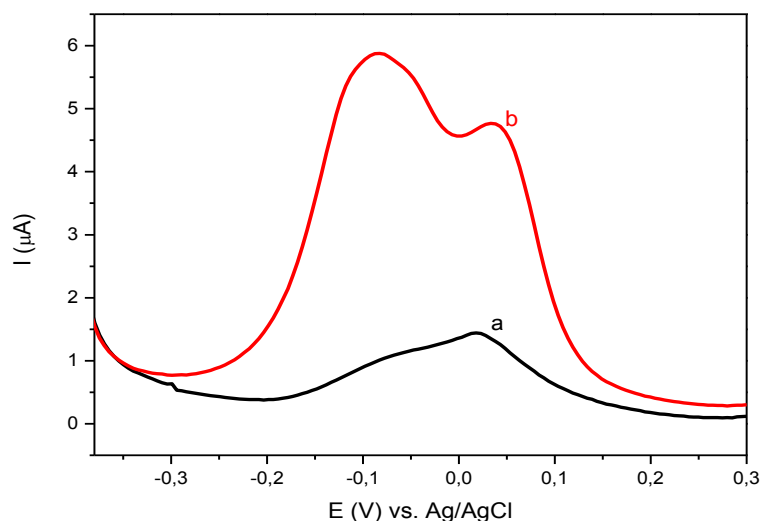
Foram realizados estudos prévios comparativos a fim de avaliar os perfis voltamétricos de íons Cu^{2+} obtidos pelos eletrodos de pasta de carbono sem modificação e incorporando 10% de massa dos materiais mesoporosos sintetizados. Os eletrodos foram identificados de acordo com a Tabela 10, levando em consideração o agente modificante utilizado em sua composição.

Tabela 11. Abreviatura para eletrodos preparados de acordo com suas respectivas composições.

	Modificante	Abreviatura
Eletrodo de pasta de carbono	-	EPC
Eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados	MCM-41 (R1 _a)	EPCM / R1 _a
	41-MCM-NH ₂ (R1 _b)	EPCM / R1 _b
	Mesoporoso (R2)	EPCM / R2
	Mesoporoso (R3)	EPCM / R3

O EPCM/R1_a revelou um sinal de oxidação largo na ausência de Cu²⁺ (Figura 21a) sugerindo que o EPCM/R1_a não é seletivo. O sinal analítico gerado na curva (a) coincide com a região do pico anódico do analito (Figura 21b), acarretando em uma sobreposição de sinais, indicando que o EPCM/R1_a pode ser utilizado apenas para detecção qualitativa, mas não é indicado para a detecção quantitativa de íons de cobre.

Figura 22. Voltamogramas de pulso diferencial anódico do EPCM/R1_a: (a) Ausência de Cu²⁺, (b) 1,0 x10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺. Condições: Tampão amoniacal pH 9,0; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,3 V durante 300 s.



A Figura 22 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial anódico obtido com o EPC e EPCMs utilizando as matrizes de sílica funcionalizadas. O íon de Cu²⁺ se mostrou eletroativo para todos os eletrodos preparados, inclusive para EPC na ausência de agente modificante. Através da voltametria de redissolução anódica, utilizando voltametria de pulso diferencial, os íons metálicos foram depositados na superfície do eletrodo através de uma reação de redução (Reação 3), e em seguida foram oxidados (Reação 4), gerando sinais analíticos em 100; 86; 97 e 79 mV (Ag/AgCl) para EPC, EPCM/R1_b, EPCM/R2, EPCM/R3, respectivamente.

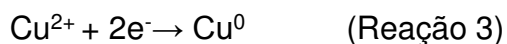
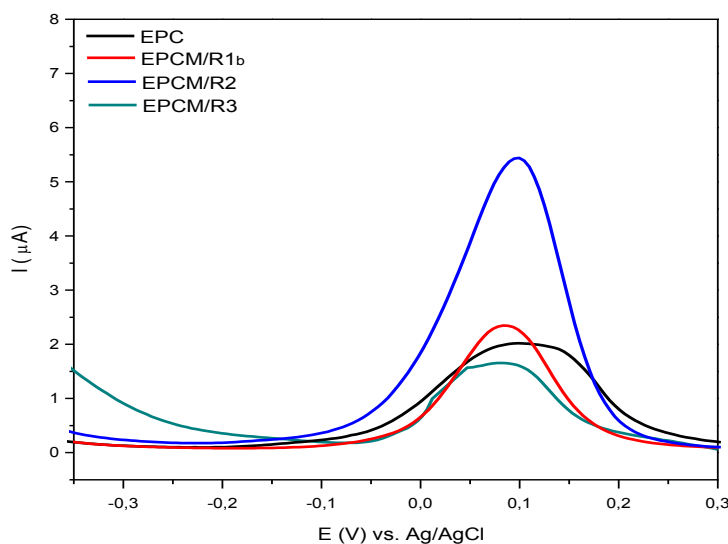
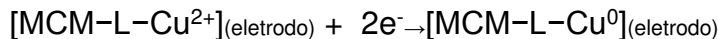
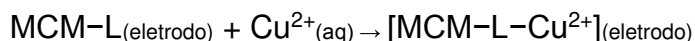


Figura 23. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPC e EPCMs. Condições: Tampão amoniacal pH 9,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s.



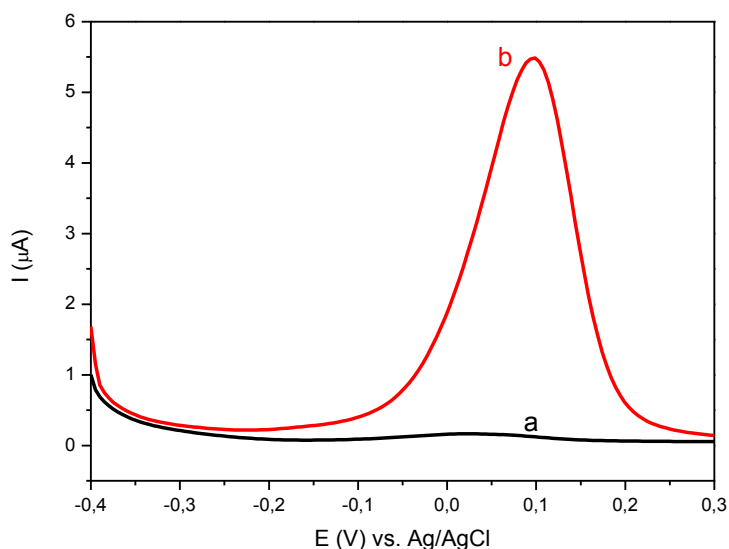
Como observado na Figura 22, para o EPCM/R3 houve um decaimento na intensidade do seu sinal quando comparado ao EPC. De acordo com as técnicas usadas para caracterizar essa mesoestrutura, o material obtido pela terceira via de síntese possui alta capacidade de retenção de água, sugerindo que a higroscopia do material influencia na minimização de condutividade da pasta de carbono. Já para os demais eletrodos com material mesoporoso funcionalizado (EPCM/R1b e EPCM/R2), foi observado uma melhora no sinal analítico em termos de resolução e intensidade, sendo mais significativa para EPCM/R2. Atribui-se o aumento de corrente à presença dos grupos amino eletrodoadores na superfície do eletrodo, os quais se coordenam aos íons cobre em solução (Esquema 1) [67].

Esquema 1: Mecanismo proposto para determinação de cobre. **Fonte:** Santos, 2016 [67].



Quanto maior for o número de grupos aminos distribuídos na superfície do material, maior será a disponibilidade de pontos de coordenação com o metal [112]. Logo, o fato do mesoporoso funcionalizado pela rota 2 (R2) ter a maior área superficial e possuir grupos aminos por toda extensão, foram fatores cruciais para favorecer a interação íon metálico – modificante. A Figura 23, indica que o pico anódico presente no voltamograma b, obtido pelo EPCM/R2, é exclusivamente resultante da detecção de íons de cobre, visto que na ausência do analito (Figura 23a) não foi observado sinal analítico. O EPCM/R2 foi escolhido para estudos posteriores, visto que, apresentou melhor sinal analítico e maior sensibilidade na detecção de íons cobre.

Figura 24. Voltamogramas de pulso diferencial anódico do EPCM/R2 em: (a) Ausência de Cu^{2+} , (b) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Condições: Tampão amoniacal pH 9,0 ; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s.



4.2.2 Determinação da área efetiva do eletrodo

Alguns fatores afetam a área efetiva de respostas dos eletrodos, tornando-a diferente da área geométrica. A presença de microbolhas de ar, por exemplo, atuam diminuindo a área superficial do eletrodo por oclusão. Em contrapartida, a rugosidade da superfície atua benéficamente, aumentando a área e atingindo menores limites de detecção [34].

A área efetiva do eletrodo pode ser calculada pela equação de Randles-Sevèik (Equação 4), quando é observada uma correlação linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura ($\nu^{1/2}$) e as respectivas correntes de pico anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}), mantendo constante a concentração da espécie eletroativa (Figura 24). Esse comportamento é característico para processos eletroquímicos reversíveis, em que a velocidade de transferência de elétrons é

superior à velocidade de transporte de massa (controle difusional) [23-24, 34, 113-114].

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (\text{Equação 4})$$

I_{pa} = corrente de pico anódico (A)

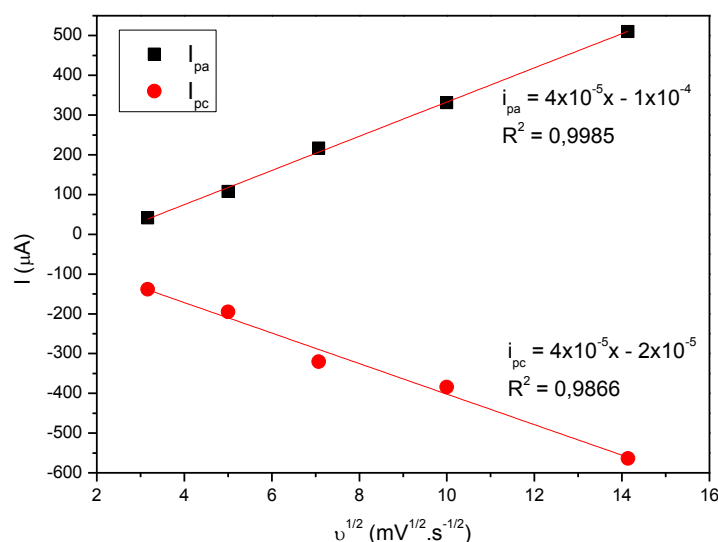
n = número de elétrons envolvidos na reação

A = área do eletrodo ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_o = coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

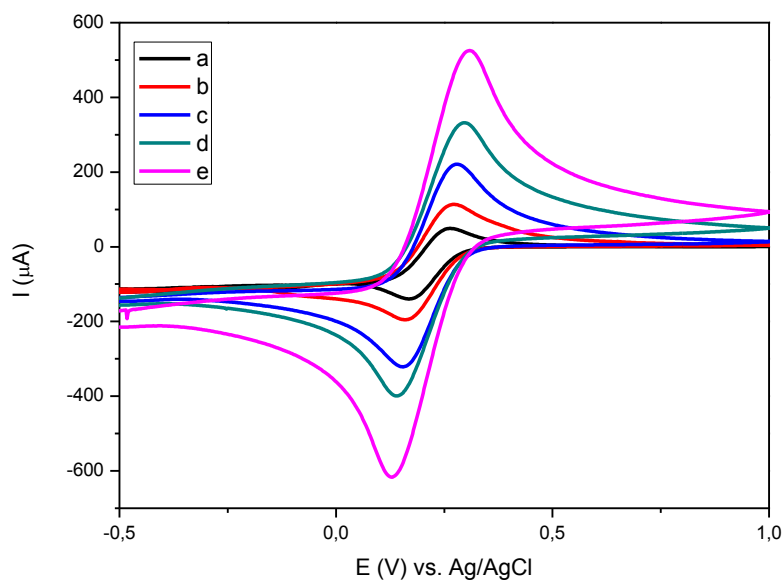
C_o = concentração da espécie eletroativa ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Figura 25. Relação entre as correntes de pico anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}) em função da variação de velocidade de varredura ($v^{1/2}$) obtido por voltamogramas cíclicos de $K_3Fe(CN)_6$ (50 mmol L^{-1}) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl, utilizando EPCM/R2: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 10.



Para calcular a área efetiva do EPCM/R2, foram obtidos voltamogramas cíclicos (Figura 25) variando-se a velocidade de varredura (10 a 200 mV s^{-1}) em uma solução de hexacianoferrato de potássio. Essa espécie eletroativa tem coeficiente de difusão bem estabelecido na literatura ($7,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [115], em KCl ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) [34]. Sabendo-se que um elétron participa da reação, obteve-se um valor médio de área efetiva ($0,0308 \text{ cm}^2$), a qual foi superior à área geométrica ($0,0078 \text{ cm}^2$), beneficiando a detecção eletroquímica, pois quanto maior a área efetiva, maior será a interação eletrodo-analito, contribuindo para a geração de sinais de corrente mais intensos.

Figura 26. Voltamogramas cíclicos de solução $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (50 mmol L^{-1}) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl, obtidos usando EPCM/R2. à: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 100, (e) 200 mV s^{-1} .



4.2.3 Otimização de parâmetros analíticos

A otimização de parâmetros no desenvolvimento de metodologias eletroquímicas é fundamental para que se adquira maior sensibilidade e melhor perfil de resposta. Nesse estudo, foram avaliados os seguintes parâmetros: meio, composição da pasta, velocidade de varredura, tempo e potencial aplicado na pré-concentração. Tais parâmetros foram escolhidos pois influenciam diretamente na intensidade do sinal analítico do sistema de detecção para íons cobre.

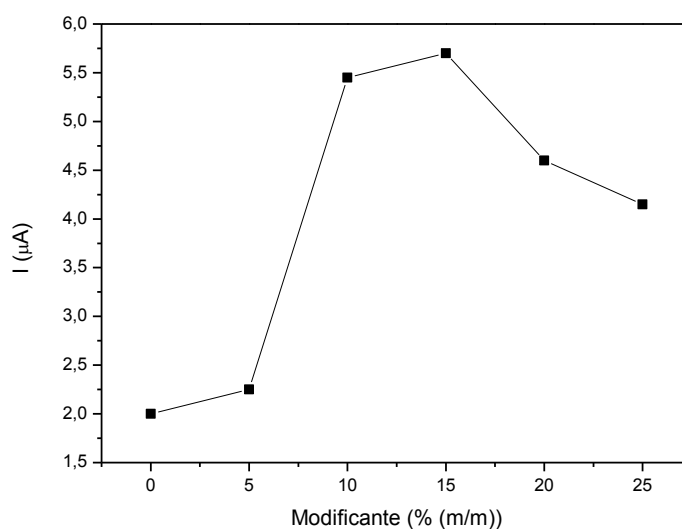
4.2.3.1 Influência do teor de modificante na pasta

O efeito da presença do modificante na composição da pasta para detecção de Cu^{2+} foi estudado mantendo-se fixa a proporção 7:3 (m/m) de

sólido e líquido (óleo mineral), respectivamente. A composição foi avaliada de acordo com a quantidade de modificante adicionada, em um intervalo de 0 a 25% (m/m), alterando-se consequentemente a quantidade de grafite, a fim de obedecer a proporção sólido:líquido.

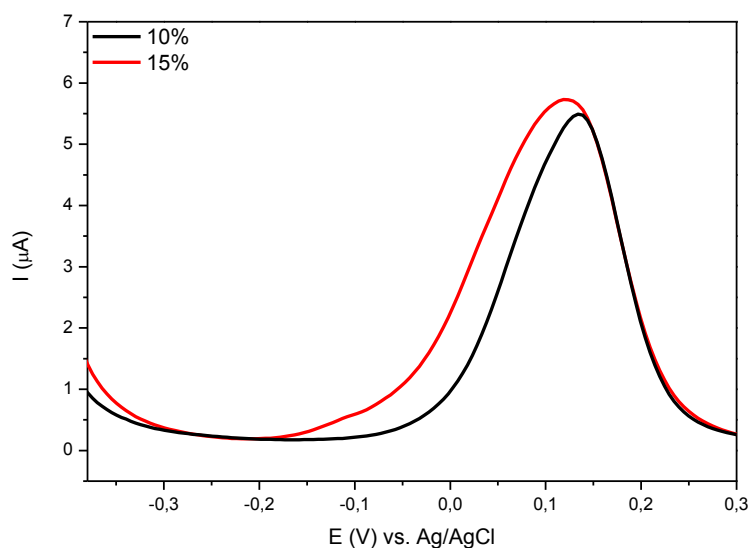
Observou-se que a sensibilidade foi significativamente maximizada quando usado 10% de modificante (Figura 26), provando que o aumento de pontos de ligação disponíveis para interagir com os íons metálicos interfere diretamente na intensidade do sinal analítico. O máximo de corrente de pico anódico foi atingido usando 15% de massa do mesoporoso (R2), voltando a decrescer em quantidades mais elevadas. Esse efeito pode ser provocado pela diminuição significativa da condutividade elétrica do eletrodo [116], pois o uso de maiores teores de modificante implica na diminuição do teor de grafite na pasta.

Figura 27. Variação da corrente de pico anódico em função teor de modificante empregado no EPCM/R2, para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Condições: Tampão amoniacal pH 8,2, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s.



Os voltamogramas obtidos com eletrodos com 10 e 15% (m/m) de sílica mesoporosa funcionalizada (R2) não apresentaram diferenças significativas nos valores de picos anódicos. Como o EPCM/R2 10% (m/m) apresentou melhor perfil voltamétrico (Figura 27), este foi escolhido para dar continuidade aos estudos.

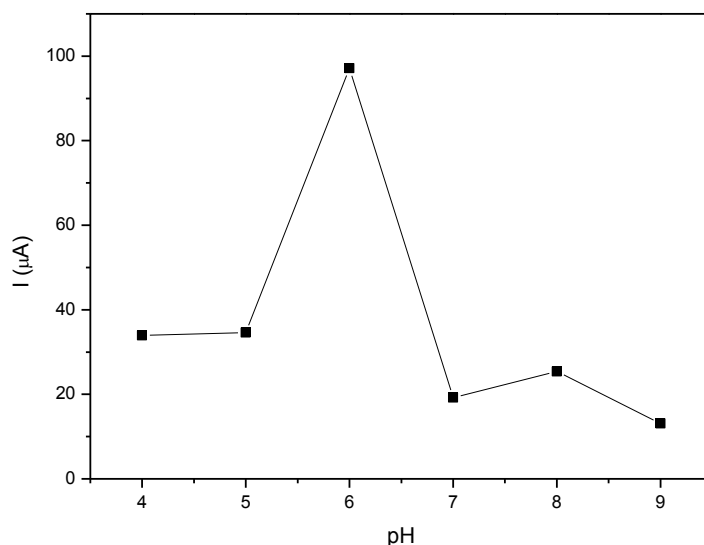
Figura 28. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, usando EPCM/R2 (10% e 15% de modificante). Condições: Tampão amoniacal pH 8,2; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,3 V, durante 300 s.



4.2.3.2 Influência do Meio

A influência da composição do meio foi o segundo fator a ser investigado. Na Figura 28, a baixa intensidade de corrente indica que em meio mais ácido a pré-concentração do analito não é favorecida. Esse efeito é significativamente melhorado em pH levemente ácido (pH 6) atingindo o seu máximo de corrente de pico anódico, voltando a decair em meio neutro e alcalino.

Figura 29. Variação da corrente de pico anódico em função do meio: ácido – tampão acetato; neutro – tampão fosfato; básico – tampão amoniacal para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, usando EPCM/R2₁₀%. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$ durante 300 s .



Esse efeito pode ser justificado pois a presença de prótons no meio, segundo as propriedades ácido-base do grupo amina, diminui a força de complexação favorecendo a dessorção de cobre na etapa de oxidação [117]. Porém nota-se que o excesso de H^+ (pH 4,0 e 5,0) favorecem a competição de íons H^+ e Cu^{2+} nos pontos de adsorção da superfície do eletrodo, diminuem significativamente a acumulação de íons de cobre [118-119]. A diminuição de corrente observada em meios alcalinos se deve a presença de íons hidroxilas, a saturação destes acarretam na formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [120].

4.2.3.3 *Influência do tempo de pré-concentração aplicado*

A obtenção de baixos limites de detecção nas técnicas de redissolução é atribuída principalmente ao passo de pré-concentração. Com isso, se torna necessário o estudo de parâmetros que afetam significativamente essa etapa. Otimizar o tempo em que a solução com o analito deve ser submetida a redução é indispensável, pois é nessa etapa que ele será depositado na superfície do eletrodo [15, 36].

Nessa etapa da análise foi realizado um estudo da variação da resposta analítica de EPCM/R2 para íons de cobre, em função do tempo de pré-concentração (0,5 a 15 minutos). Na Figura 29, nota-se que 30 segundos de pré-concentração foram capazes de reduzir uma pequena quantidade do analito e observa-se o comportamento crescente da corrente de pico anódico em todo o intervalo avaliado. Porém a variação de corrente foi significativa até 10 minutos de pré-concentração e irrelevante para o tempo superior. A diferença mínima de resposta obtida entre os tempos de 10 e 15 minutos de eletrodeposição é justificada devido ao equilíbrio atingido entre adsorção/formação e dessorção de complexos, comportamento comumente notados em análises de redissolução em que a acumulação é realizada com base na formação de complexos [69].

Visando otimizar o tempo de análise, considerou-se 10 minutos de pré-concentração suficiente para a redução de Cu^{2+} visto que se atingiu 90% da corrente anódica obtida após 15 minutos de eletrodeposição, tempo o qual apresentou diminuição de resolução do sinal analítico (Figura 30).

Figura 30. Variação da corrente de pico anódico em função do tempo de pré-concentração, para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2_{10%}. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração, -0,5 V.

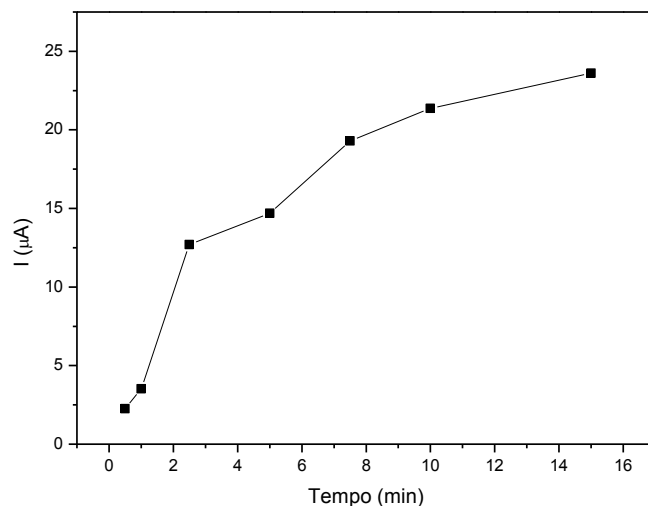
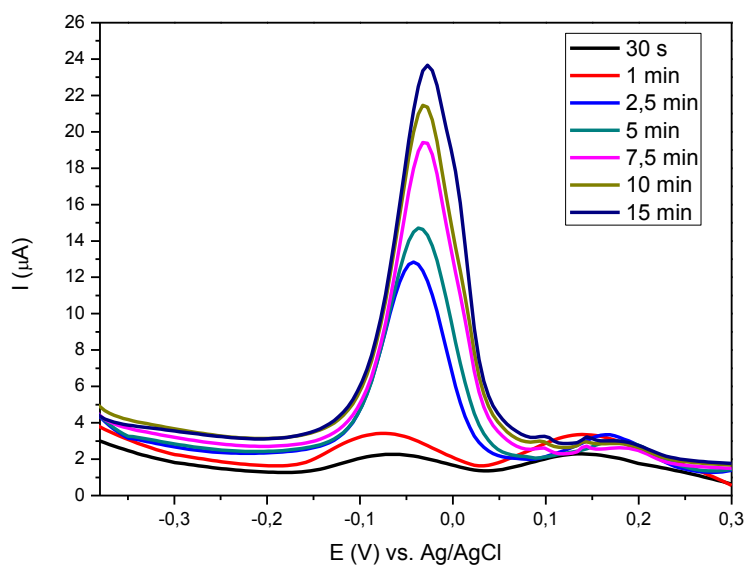


Figura 31. Voltamogramas de pulso diferencial, da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ Cu}^{2+}$ mol $\text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2_{10%} variando o tempo de pré-concentração. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V.



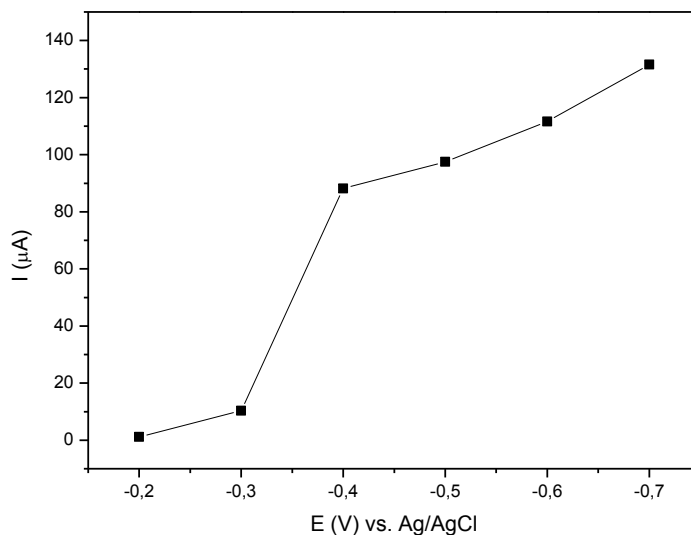
4.2.3.4 *Influência do potencial de pré-concentração*

Na voltametria de redissolução anódica (VRA), a redução não espontânea é realizada através da aplicação de um potencial negativo no eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência [21].

O aumento de corrente é observado quando se aplica potenciais mais negativos, junto à formação de gases através de reações dos íons de água. Gases, em excesso, podem obstruir a superfície do eletrodo e/ou gerar picos nos voltamogramas, induzindo respostas equivocadas. Dentro desse contexto, torna-se importante aplicar potenciais suficientemente negativos para redução do analito, evitando a formação de gases na célula.

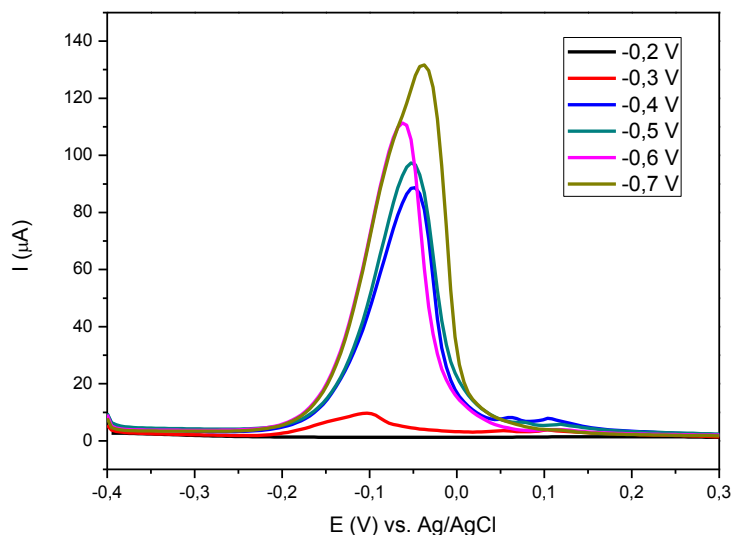
A fim de otimizar a etapa de pré-concentração foi estudado a variação de potencial aplicado (de -0,2 a -0,7 V) durante dez minutos. A Figura 31 indica que -0,3 V foi capaz de promover a redução de uma pequena quantidade de íons de cobre, comportamento não observado ao empregar o potencial de pré-concentração menos negativo (-0,2 V), no entanto observou-se que ao aplicar potenciais mais negativos, a intensidade do sinal analítico cresce gradativamente, atingindo o seu máximo quando utilizado -0,7 V para realizar a eletrodeposição.

Figura 32. Variação da corrente de pico anódico em função do potencial de pré-concentração, para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2_{10%}. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, durante 600 s de pré-concentração.



Para os estudos posteriores considerou-se viável a aplicação de -0,5 V para a reduzir o analito à superfície do eletrodo, visto que esse potencial foi suficiente para atingir 74% do pico de corrente anódica máxima, junto ao fato de que foi observado alargamento e perda de resolução dos picos reproduzidos pela aplicação de potenciais mais negativos do que -0,5 V (Figura 32).

Figura 33. Voltamogramas de pulso diferencial, da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2_{10%} variando potencial de pré-concentração, durante 600 s. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



4.2.3.5 Influência da velocidade de varredura

Na voltametria de pulso diferencial a velocidade de varredura está associada ao tempo de pulso em segundos. Velocidades mais altas podem maximizar o pico de corrente anódico, porém acarretam o alargamento do sinal voltamétrico, tornando necessário a escolha de uma velocidade de varredura capaz de fornecer, simultaneamente, sensibilidade e boa resolução [121].

Nesse estudo, foi observado a influência da velocidade de varredura entre 5 a 50 mV.s^{-1} , na resposta voltamétrica. A Figura 33 evidencia a pequena variação do pico de corrente anódico em função da variação da velocidade de varredura empregada. Entretanto observa-se, na Figura 34, o alargamento no perfil voltamétrico ao utilizar velocidades superiores a 20 mV.s^{-1} . Dentro desse contexto aplicou-se 10 mV.s^{-1} , para estudos posteriores, visto que a varredura nessa velocidade gerou um sinal bem definido.

Figura 34. Variação da corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura, para detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2_{10%}. Condições: Tampão fosfato pH 6,0, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s.

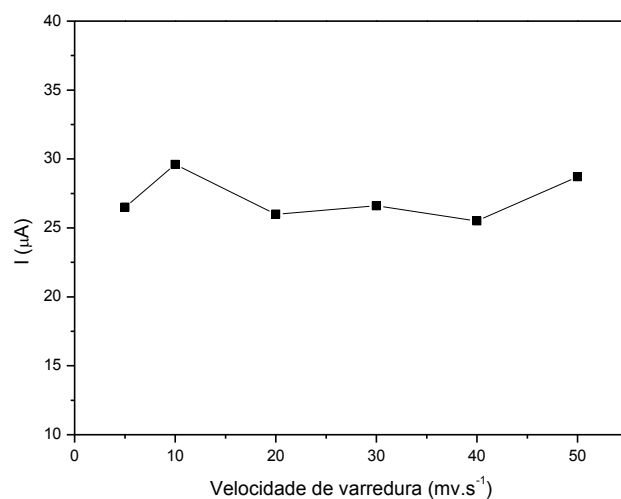
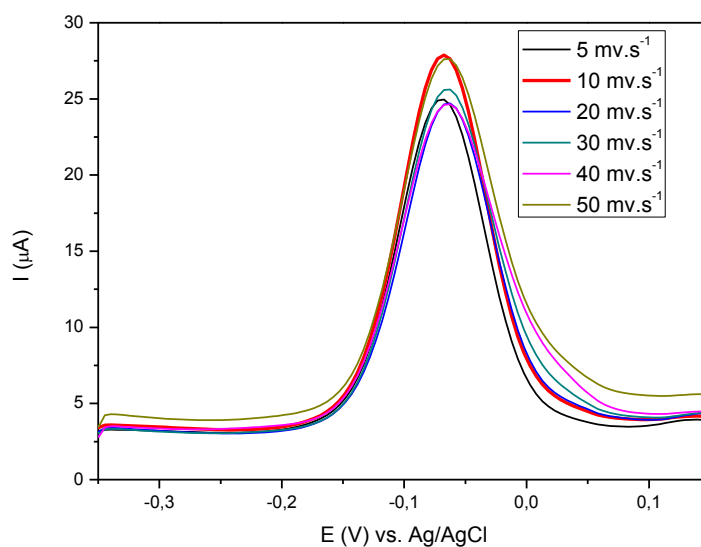


Figura 35. Voltamogramas de pulso diferencial, da detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ usando EPCM/R2_{10%} variando velocidade de varredura. Condições: Tampão fosfato pH 6,0, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s.



4.2.4 Validação do método

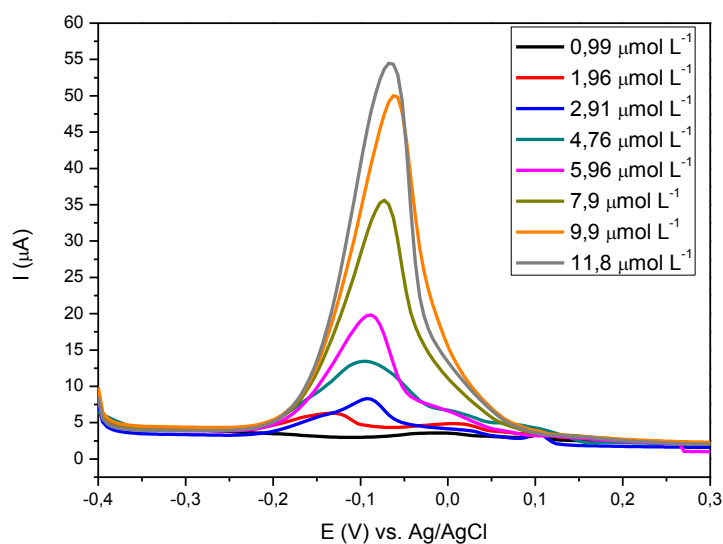
No desenvolvimento de um método analítico, após a etapa de otimização dos parâmetros experimentais, o método deve passar por um processo de validação o qual deve garantir a confiabilidade dos resultados e definir se a metodologia é eficiente e adequada para a finalidade de interesse. Existem duas formas de validação, intralaboratorial e interlaboratorial. Para esse estudo foi aplicada a primeira, também conhecida como validação parcial, a qual avalia parâmetros de linearidade, seletividade, precisão e exatidão [122-124].

4.2.4.1 Curva analítica, Linearidade e Sensibilidade do método.

Um método quantitativo analítico deve gerar sinais de respostas diretamente proporcionais à concentração do analito, estabelecendo correlação linear [125].

A curva analítica foi construída através da obtenção de voltamogramas de pulso diferencial, no intervalo de potencial de -0,4 a 0,3 V (vs Ag/AgCl), utilizando as condições anteriormente otimizadas (EPCM/R2 10%; pH=6; $t_{\text{pré-concentração}}$ = 10 min; $E_{\text{pré-concentração}}$ = -0,5 e v = 10 mVs⁻¹), variando a concentração de íons de cobre seguindo o método de adição padrão. As medidas foram realizadas em triplicata e após cada leitura eletroquímica a superfície do EPCM/R2_{10%} foi renovada mecanicamente. A cada adição do analito, observou-se incremento no sinal voltamétrico (Figura 35).

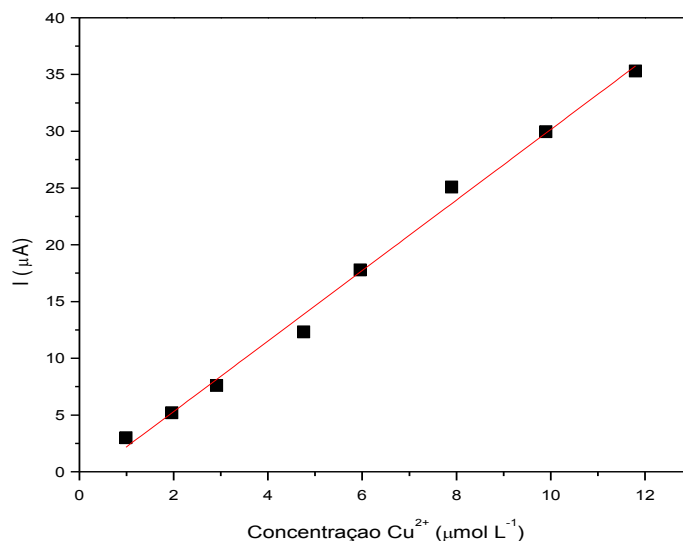
Figura 36. Voltamogramas de pulso diferencial usando EPCM/R2_{10%} na detecção de diferentes concentrações de Cu²⁺. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s.



A curva analítica (Figura 36) revela a linearidade de resposta da corrente de pico anódico em função da concentração de Cu²⁺ no potencial correspondente de -0,10 V, num intervalo de 0,99 a 11,80 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com coeficiente de correlação superior a 0,99 e $n \geq 5$ atendendo aos critérios da ANVISA. O comportamento linear de resposta é descrito pela Equação 5, com $R^2 = 0,9944$ para $n = 8$.

$$I_{pa} = 3,106 [\text{Cu}^{2+}] - 9,079 \times 10^{-7} \quad (\text{Equação 5})$$

Figura 37. Curva analítica obtida a partir das correntes de picos anódicos em função da variação de concentrações de Cu^{2+} , usando EPCM/R2_{10%}. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s.



Segundo a ANVISA, a menor quantidade de analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, na amostra é denominada limite de detecção (LD); enquanto o limite de quantificação (LQ) é definido como o menor valor que pode ser medido, ambos sob condições experimentais conhecidas [122]. Os valores de limite de detecção ($\text{LD} = 0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$) e limite de quantificação ($\text{LQ} = 0,99 \mu\text{mol L}^{-1}$) foram obtidos pelo método de percepção visual [125] e indicaram sensibilidade satisfatória para a detecção de íons de cobre, como por exemplo em cachaça, possibilitando a diluição de pequenos volumes de matriz na célula eletroquímica.

4.2.4.2 Análise de Precisão e Exatidão

Os resultados analíticos possuem erros e variações nas suas respostas, estes podem ser estimados através da avaliação de precisão e exatidão do método [126]. A precisão estima a iminência entre os resultados obtidos a partir

de experimentos do método sob validação, enquanto a exatidão expressa a conformidade entre o valor obtido pela metodologia e o valor considerado verdadeiro [122].

Esses parâmetros foram avaliados através de determinações de íons de cobre em nove amostras, em três níveis de concentração dentro do intervalo linear previamente estabelecido; baixa ($2,91 \mu\text{molL}^{-1}$), média ($5,96 \mu\text{molL}^{-1}$), e alta ($11,8 \mu\text{molL}^{-1}$); com três réplicas de cada concentração preparadas independentemente, seguindo os critérios indicados pela ANVISA.

A precisão do método foi avaliada seguindo os critérios de repetibilidade, e determinada intradia através do cálculo do desvio padrão relativo (DPR) obtido pela Equação 6, enquanto a exatidão pode ser estimada pela Equação 7, expressa em termos de recuperação. Os resultados obtidos para os três níveis de concentração estão dispostos na Tabela 11.

$$\% DPR = \frac{DP}{MS} \cdot 100 \quad (\text{Equação 6})$$

$$\text{Recuperação} = \frac{CM_{exp}}{C_{teo}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde, DP= desvio padrão, MS = média do sinal analítico, CM_{exp} = concentração média experimental e C_{teo} = Concentração teórica.

Tabela 12. Valores obtidos para análise de precisão e exatidão para determinação eletroquímica de Cu^{2+} , usando o EPCM/R2 nas condições otimizadas.

[Cu²⁺] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	DPR (%)	Recuperação (%)
2,91	7,00	92,24
5,96	10,62	93,99
11,80	7,10	93,20

Os resultados, de desvio padrão relativo, obtidos não apresentaram variações significativas entre os três níveis de concentração, e foram satisfatórios, visto que é permitido até 20% de DPR para determinação de compostos de níveis traço [124, 127]. Assim como os níveis recuperação (em torno de 93%) de íons de cobre foram aceitáveis, atendendo ao intervalo estabelecido pela ANVISA (70 - 120%), e estando de acordo com os níveis de recuperação relatados por métodos eletroquímicos (acima de 90%) [128-131].

4.2.4.3 Seletividade

Matrizes complexas apresentam uma série de substâncias que podem interferir na resposta analítica, maximizando ou minimizando o sinal analítico, levando às interpretações equivocadas. A seletividade tem o intuito de assegurar que o método é capaz de identificar e/ou quantificar o analito, sem que haja interferência de componentes presentes na amostra, ou até mesmo de possíveis subprodutos formados durante o processo de análise. Caso a seletividade do método não seja garantida, consequentemente a linearidade, precisão e exatidão do método também serão afetadas [122, 125-126].

A literatura relata a presença de diversos metais na cachaça, eles podem ocorrer na etapa de produção ou durante o armazenamento em recipientes inadequados, entre os mais citados estão o chumbo, arsênio, zinco,

ferro, manganês e cádmio, os dois primeiros também possuem quantidades de controle estabelecidas pelo INMETRO [82-83, 86, 132-133]. Nesse estudo foram avaliados como interferentes, os íons metálicos, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , passíveis de interferir na detecção e quantificação dos íons Cu^{2+} .

Antes da análise da influência de cada metal sob a resposta analítica do Cu^{2+} , foram analisados os sinais voltamétricos obtidos para uma concentração fixa de íons de cobre ($1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$), seguida pela adição de uma determinada quantidade do interferente de interesse nas proporções de 0,1:1 ; 1:1 ; e 10:1 (interferente: Cu^{2+}). Os picos da corrente anódica foram avaliados de forma comparativa com os sinais gerados pelos ensaios isentos de interferentes em termos de porcentagem. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 12.

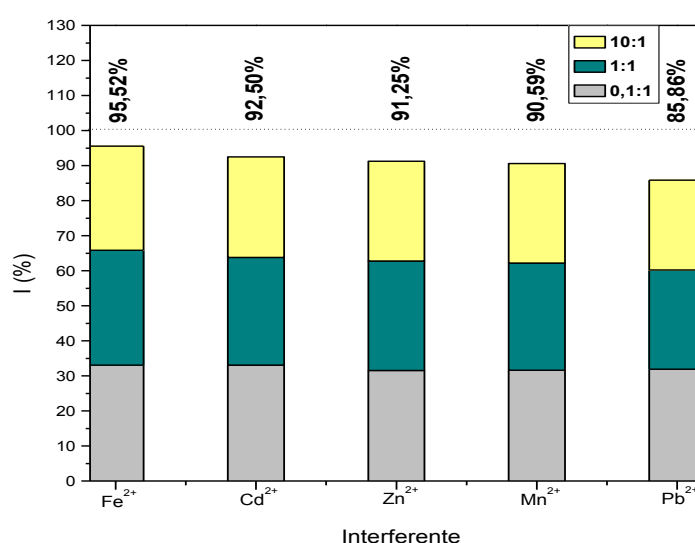
Tabela 13. Variação da corrente de pico anódico do Cu^{2+} , usando EPCM/R2_{10%}, na ausência e presença de interferentes (M^{2+}).

$\text{M}^{2+} : \text{Cu}^{2+}$ (mol.L ⁻¹)	Corrente (%)				
	Cd^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
0 : 1	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0,1 : 1	99,26	99,23	94,78	95,67	94,54
1 : 1	92,04	98,24	91,82	85,01	93,70
10 : 1	96,45	89,10	97,32	76,91	95,80

Observou-se que nenhum dos interferentes, em nenhum nível de concentração, superestimou o sinal analítico do cobre, no entanto notou-se a diminuição do sinal voltamétrico em todos os casos, sendo menos significativo para o menor nível de concentração (Tabela 12). No geral, normalizando os níveis de concentração dos metais avaliados (Figura 37), observou-se a seguinte ordem de interferência dos íons **$\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$** , onde apenas o primeiro obteve uma corrente de pico anódica inferior a 90% do sinal analítico de Cu^{2+} . O decaimento de corrente em 14,99% e 23,09% para as

proporções 1:1 e 10:1 ($\text{Cu}^{2+}:\text{Pb}^{2+}$) respectivamente, pode ser justificado pela competição de íons de chumbo com íons de cobre, nos sítios ativos do grupo amina, pois segundo o conceito de Pearson, o ácido intermediário Pb^{2+} , assim como Cu^{2+} podem coordenar-se a grupos RNH_2 [73].

Figura 38. Variação da corrente de pico anódica da determinação de Cu^{2+} , usando EPCM/R2_{10%}, na presença de interferentes (M^{2+}).

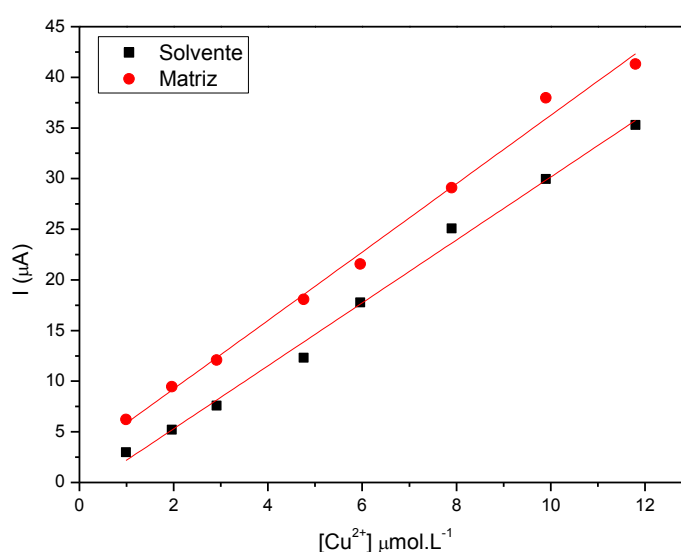


Ao desenvolver um método, os ensaios são realizados na presença apenas de um solvente, enquanto que as análises de determinação eletroquímica utilizam uma determinada quantidade de matriz diluída ou dissolvida no solvente, podendo provocar variações de resposta, logo o efeito de matriz pode afetar diretamente na seletividade e precisão do método, tornando relevante a sua investigação [125-126].

Um método comumente utilizado para avaliar o efeito de matriz é relacionando o coeficiente angular de uma curva de calibração do analito no solvente com o da curva de calibração construída usando a matriz de determinação [122, 134-135].

Nesse estudo, foi construída uma curva analítica utilizando 5% de volume de cachaça usando o método de adição padrão, com os mesmos níveis de concentração da curva de calibração isenta da matriz, assim como regulamentado pela ANVISA (Figura 38).

Figura 39. Curvas de calibração para detecção eletroquímica de Cu^{2+} , usando EPCM/R2_{10%}, na ausência e presença de matriz. Condições: Tampão fosfato pH 6; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V, durante 600 s.



Considera-se que não há efeito de matriz quando o coeficiente angular da reta do solvente ausente de matriz for igual ao coeficiente angular da regressão gerada por experimentos na presença da matriz [136]. A Tabela 13, mostra que a resposta voltamétrica é afetada. A intensidade desse efeito foi avaliada por $a_{\text{matriz}}/a_{\text{solvente}}$, sendo (a) o coeficiente angular da equação da reta. O efeito matriz pode ser negativo quando $a_{\text{matriz}}/a_{\text{solvente}} < 1$, em contrapartida para o experimento realizados foi apontado valor $a_{\text{matriz}}/a_{\text{solvente}} > 1$, indicando que o efeito exercido pela matriz na resposta voltamétrica é positivo, gerando um leve incremento de sinal [137], conforme visualizado na Figura 38.

Tabela 14. Parâmetros para avaliação de efeito matriz de cachaça, na detecção eletroquímica de Cu^{2+} usando EPCM/R2_{10%}.

	Coeficiente angular	$a_{\text{solvente}}/a_{\text{matriz}}$
Solvente	3,106	-
Matriz	3,312	1,1

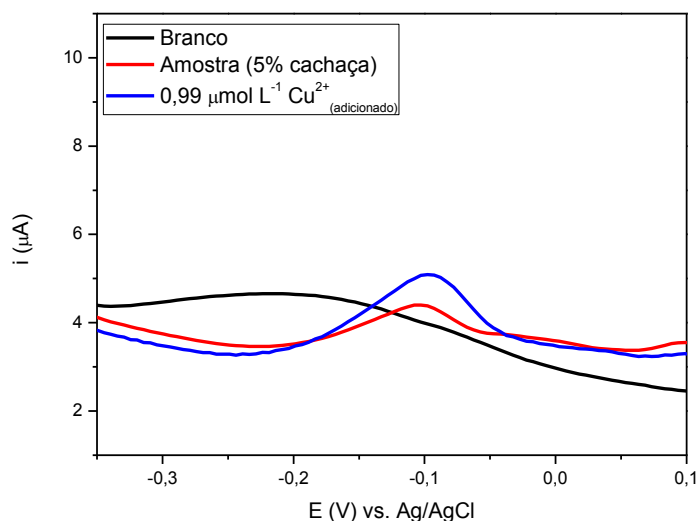
A fim de minimizar os possíveis erros gerados pela matriz, optou-se por quantificar eletroquimicamente íons de Cu^{2+} , através da curva utilizando a própria matriz.

4.2.5 Determinação de Cu^{2+} em cachaça artesanal

Para essa etapa do trabalho, foi utilizada a proporção 9,5:0,5 (tampão fosfato: cachaça), utilizando a cachaça artesanal, para determinação eletroquímica de íons de cobre.

Primeiramente obteve-se um voltamograma do branco (tampão fosfato pH 6,0), seguida da obtenção de um voltamograma da amostra (5% cachaça) apresentando um pequeno pico de corrente anódica em torno de -0,1 V, o qual confirmou ser referente à oxidação do Cu^{2+} , através do incremento de corrente após a adição de uma alíquota de solução padrão do analito (Figura 40).

Figura 40. Voltamogramas de pulso diferencial anódico do EPCM/R2₁₀% na ausência de cachaça (branco), usando 5% de cachaça, e após adição de Cu²⁺. Condições: Tampão fosfato pH 6,0; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s.



A fim de quantificar o teor de cobre na amostra, foram adicionados volumes sucessivos da solução padrão, obtendo-se uma curva de calibração (Figura 40), referente a valores de correntes, descrita pela Equação 8, e coeficiente de correlação igual a 0,9946. Através da extrapolação da reta usando a Equação 8, encontrou-se $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$) de Cu²⁺ na amostra (5% cachaça), valor comparável com o resultado obtido por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) Tabela 14. Considerando o fator de diluição, o método de voltametria de redissolução anódica utilizando EPCM/R2₁₀% indicou que a cachaça analisada contém teor de cobre inferior ($1,14 \text{ mg L}^{-1}$) ao limite estabelecido para cachaça segundo a resolução brasileira (5 mg L^{-1}).

$$I_{pa} = 3,31[\text{Cu}^{2+}] - 3,00 \times 10^{-6} \quad (\text{Equação 8})$$

Figura 41. Voltamogramas de pulso diferencial usando EPCM/R2_{10%} na detecção de diferentes concentrações de Cu²⁺. Condições: 5% cachaça (matriz 2), 95% tampão fosfato pH 6,0; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 600 s. Gráfico inserido: variação da corrente de pico anódico no potencial 0,08 V em função da concentração.

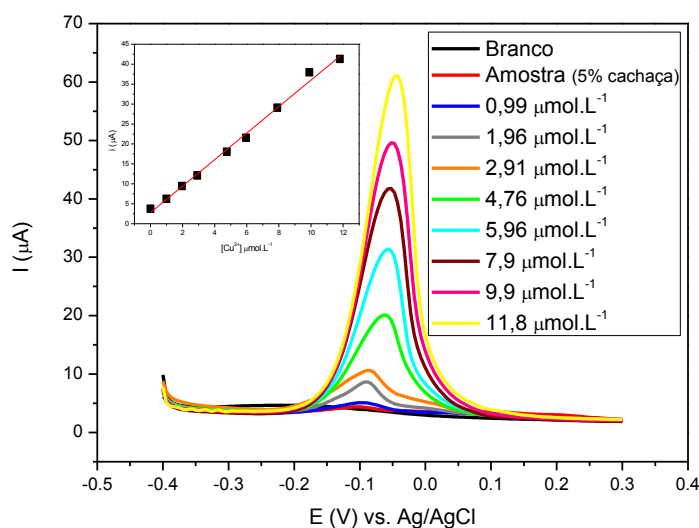


Tabela 15. Determinação de cobre em cachaça por voltametria de redissolução anódica (VRA), usando o método desenvolvido, e por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).

	[Cu ²⁺] _{VRA}		[Cu ²⁺] _{FAAS}	
	μmol L ⁻¹	mg L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mg L ⁻¹
Amostra				
(5% matriz)	0,90	0,06	0,98	0,06
Matriz	18,00	1,14	19,60	1,24

O método foi satisfatório para determinação de íons de cobre, podendo ser empregado no monitoramento de cachaças, inclusive para exportação, visto que o analito pode ser quantificado com precisão e exatidão em níveis a partir de $0,06 \text{ mg L}^{-1}$, atendendo às necessidades das resoluções norte-americana e européia (2 e 1 mg L^{-1} respectivamente).

5 CONCLUSÕES

As rotas propostas foram capazes de sintetizar as matrizes de sílica mesoporosas funcionalizadas com tamanhos de poros dentro do estabelecido pela IUPAC para esta classificação. Através da primeira via de síntese obteve-se uma estrutura hexagonal de canais cilíndricos altamente ordenados típico de MCM-41, a qual não foi alterada após a etapa de funcionalização. Entretanto, pela rota 3, sintetizou-se um mesoporoso de estrutura complexa e forma não definida. A rota 2 proporcionou a formação da estrutura mesoporosa de maior área superficial, e apesar de não ter sido possível reconhecer a sua organização estrutural a longo alcance, este material apresentou maior sensibilidade para detecção eletroquímica de Cu^{2+} por VRA, indicando que mais importante do que o teor de grupos amina impregnado na estrutura, é a elevada área superficial, pois a disponibilidade dos sítios ativos facilitam a interação com os íons de cobre.

A composição da pasta, pH do meio, tempo e potencial de pré-concentração mostraram-se influenciar significativamente na sensibilidade e resolução da resposta voltamétrica, enquanto a velocidade de varredura influenciou em termos de resolução. O método desenvolvido no intervalo linear de 0,99 a 11,80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,994$), apresentou precisão ($\text{DPR}_{\text{máx}} = 10,62\%$), exatidão ($\text{Recuperação}_{\text{mín}} = 92,24\%$) aceitáveis e mostrou-se sensível ($\text{LD} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{LQ} = 0,03 \text{ mg L}^{-1}$), e seletivo na presença de outros metais interferentes em potencial, $\text{Fe}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$, atentando-se que a seletividade do método pode ser comprometida se a concentração de íons de chumbo for superior a 10 vezes à de íons de cobre.

A detecção eletroquímica de cobre usando EPCM/R2_{10%} mostrou-se eficiente para a análise de cachaça, pois o teor de Cu^{2+} obtido para a amostra artesanal foi comparável com o obtido por AAS. O método proposto mostrou-se promissor para o monitoramento de íons de cobre em cachaça, podendo esta ser exportada, visto que é possível a detecção do analito em níveis a partir de 0,01 mg L^{-1} , e quantificação com precisão e exatidão a partir de 0,03 mg L^{-1} atendendo às necessidades das resoluções norte-americana e européia (2 e 1 mg L^{-1} , respectivamente).

7. PERSPECTIVAS

- Aplicar o sensor desenvolvido para detecção de outras espécies eletroativas.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Uribe, R. M.; Ramírez, F. B.; Zaror, C. Z.; Bustos, M. A.; Hinojosa, J. N.; Farfal, C. P. Development of a bienzymatic amperometric biosensor to determine uric acid in human serum, based on mesoporous silica (MCM-41) for enzyme immobilization, *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, 195, 58–62.
- [2] Nie, G.; Zou, J. J.; Feng, R.; Zhang, X.; Wang, L. HPW/MCM-41 catalyzed isomerization and dimerization of pure pinene and crude turpentine, *Catal. Today.* **2014**, 234, 271–277.
- [3] Carraro, P.; Elías, V.; Blanco, A. A. G.; K. Sapag; Eimer, G.; Oliva, M. Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41 mesoporous materials modified with nickel, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2014**, 39, 8749–8753.
- [4] Shao, Y.; Wang, X.; Kang, Y.; Shu, Y.; Sun, Q.; Li, L. Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 429, 25–33.
- [5] Wei, J.; Liao, L.; Xiao, Y.; Zhang, P.; Shi, Y. Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41, *J. Environ. Sci.* **2010**, 22, 1558–1563.
- [6] Zhang, L.; Liu, J.; Yang, J.; Yang, Q.; Li, C. Direct synthesis of highly ordered amine-functionalized mesoporous ethane-silicas, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 109, 1–3, 172–183.
- [7] Chatterjee, P. K.; SenGupta, A. K. Interference-free detection of trace copper in the presence of EDTA and other metals using two complementary chelating polymers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, 384, 1–3, 432–441.
- [8] INMETRO; SEBRAE. Certificação de cachaça de alambique. [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/08EF03D0C42761248325763F0062D66F/\\$File/NT0004292E.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/08EF03D0C42761248325763F0062D66F/$File/NT0004292E.pdf). (acesso julho, 2017)
- [9] Reche, V. R.; Franco, D. W. Distinção entre cachaças destiladas em alambiques

e em colunas usando quimiometria, *Quim. Nova.* **2009**, 32, 2, 332-336.

[10] Lima, A. J. B.; Cardoso, M. G.; Guimarães, L. G. L. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça, *Quim. Nova.* **2009**, 32, 4, 445-448.

[11] Su, J.; Xu, J.; Chen, Y.; Xiang, Y.; Yuan, R.; Chai, Y. Sensitive detection of copper(II) by a commercial glucometer using click chemistry, *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 45, 1, 219–222. 63

[12] Barja, B. C.; Bari, S. E.; Marchi, M. C.; Iglesias, F. L.; Bernardi, M. Luminescent Eu(III) hybrid sensors for in situ copper detection, *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, 158, 1, 214–222.

[13] Bai, J. ; Chen, Y.; Li, P.; Sun, D.; Tang, Y. Phosphonate-functionalized three-dimensional gold nanocomposite as a sensitive interface for facile electrochemical stripping detection of trace copper (II) ions, *Jeac*, vol. **2015**, 754, 1–7.

[14] Afkhami, A; Soltani-Felehgari, F.; Madrakian, T. Gold nanoparticles modified carbon paste electrode as an efficient electrochemical sensor for rapid and sensitive determination of cefixime in urine and pharmaceutical samples, *Electrochim. Acta.* **2013**, 103, 125–133.

[15] Zhao, D.; Wang, T.; Han, D.; Rusinek, C.; Steckl, A. J.; Heineman, W. R. Electrospun Carbon Nanofiber Modified Electrodes for Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 18, 9315–9321.

[16] Wang, Y.; Wu, Y.; Xie, J.; Hu, X. Metal-organic framework modified carbon paste electrode for lead sensor, *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, 177, 1161–1166.

[17] Zaib, M.; Saeed, A.; Hussain, I.; Athar; M. M.; Iqbal, M. Voltammetric detection of As(III) with Porphyridium cruentum based modified carbon paste electrode biosensor, *Biosensors and Bioelectronics.* **2014**, 62, 242–248.

[18] Kaur, B.; Srivastava, R. Simultaneous electrochemical determination of nanomolar concentrations of aminophenol isomers using nanocrystalline

zirconosilicate modified carbon paste electrode, *Electrochimica Acta*. **2014**, 141, 61–71.

[19] Ali, T. A.; Mohamed, G. G. Determination of Mn(II) ion by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in different water samples, *Sensors and Actuators, B Chem.* **2014**, 202, 699–707.

[20] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición.* **2001**.

[21] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis, Sixth Edition.* **1998**.

[22] Aleixo, L. M. “Voltametria : Conceitos E Técnicas,” *Chemkeys*. **2003**, 1–40.

[23] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. N. York, C. **1944**.

[24] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; De Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos, *Revista Virtual de Química*. **2013**, 5, 4, 516–537.

[25] Batchelor-Mcauley, C.; Dickinson, E. J. F.; Rees, N. V.; Toghill, K. E.; Compton, R. G. New electrochemical methods, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 2, 669–684.

[26] Silvério, L. C. B. S. S. Desenvolvimento de uma eletrodo de pasta de carbono modificado por prata eletrodepositada *in situ* e determinação eletroanalítica de dopamina. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Goiás, Jataí - GO. **2015**.

[27] Agostinho, S. M. L.; Villamil, R. F. V; Neto, A. A.; Aranha, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo, *Quím. Nova*. **2004**, 27, 5, 813–817.

[28] Fertonani, F. L.; BENEDETTI, A. V. Eletrodos: I. Construção e caracterização, *Eclet. Quím.* **1997**, 22, 147-169.

[29] Holzle, L. R. B. Comportamento eletroquímico do ferro em solução aquosa de

acetato e benzoato de sódio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS. **2000**.

[30] Ferreira. T. L. (2008). Ferreira Estudos de sistemas micelares usando voltametria com eletrodos. Tese de doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo –SP. **2008**.

[31] Barrozo, S.; Benedetti. A. V. Compreensão matemática da difusão no contexto eletroquímico, *Quim. Nova*. **2016**, 39, 3, 356-370.

[32] Qin, X.; Miao, Z.; Du, X.; Chen, Q. Electrocatalytic Activation of Silver Nanowires-modified Pt Electrode by Cyclic Voltammetry in Comparison with Differential Pulse Voltammetry in Halide Determination, *Electroanalysis*. **2016**, 28, 3, 555–561.

[33] Kalambate, P. K.; Rawool, C. R.; Srivastava, A. K. Voltammetric determination of pyrazinamide at graphene-zinc oxide nanocomposite modified carbon paste electrode employing differential pulse voltammetry, *Sensors Actuators, B Chem*. **2016**, 237, 196–205.

[34] Santos, M. R. Estudo Eletroquímico da Minociclina e sua determinação em leite materno e em formulação farmacêutica por voltametria de pulso diferencial. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe. São cristóvão - SE, **2012**.

[35] Voltametria, PUC -Rio. Certificação digital nº 0212140/CA http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/5180/5180_3.PDF (acesso jan, **2017**).

[36] Herzog, G.; Beni, V. Stripping voltammetry at micro-interface arrays: A review, *Anal. Chim. Acta*. **2013**, 769, 10–21.

[37] Pei, X.; Kang, W.; Yue; W.; Bange, A.; Heineman, W. R.; Papautsky, I. Disposable copper-based electrochemical sensor for anodic stripping voltammetry, *Anal. Chem*. **2014**, 86, 10, 4893–4900.

[38] Zhang, H. K.; Liang, S. X.; Liu, S. J. Determination of nitrobenzene by differential pulse voltammetry and its application in wastewater analysis, *Anal.*

Bioanal. Chem. **2007**, 387, 4, 1511–1516.

[39] Promphet, N.; Rattanarat, P.; Rangkupan, R.; Chailapakul, O.; Rodthongkum, N. An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium, *Sensors and Actuators, B Chem.* **2015**, 207, 526–534.

[40] Liu, J.; Zhu, G.; Chen, M.; Ma, X.; Yang, J. Fabrication of electrospun ZnO nanofiber-modified electrode for the determination of trace Cd(II), *Sensors and Actuators, B Chem.* **2016**, 234, 84–91.

[41] Kemmegne-Mbouguen, J. C.; Angnes, L. Simultaneous quantification of ascorbic acid, uric acid and nitrite using a clay/porphyrin modified electrode. *Sensors and Actuators, B Chem.* **2015**, 212, 464–471.

[42] El Mhammedi, M. A.; Bakasse, M.; Chtaini, A. Electrochemical studies and square wave voltammetry of paraquat at natural phosphate modified carbon paste electrode, *J. Hazard. Mater.* **2007**, 145, 1–2, 1–7.

[43] Güney, S.; Güney, O. A novel electrochemical sensor for selective determination of uranyl ion based on imprinted polymer sol-gel modified carbon paste electrode, *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, 231, 45–53.

[44] Bouden, S.; Bellakhal, N.; Chaussé, A.; Dachraoui, M.; Vautrin-UI, C. Correlations between the grafting conditions and the copper detection by diazonium functionalized carbon screen-printed electrodes, *Electrochim. Acta.* **2014**, 125, 149–155.

[45] Zima, J.; Švancara, I.; Barek, J.; Vytřas, K. Recent Advances in Electroanalysis of Organic Compounds at Carbon Paste Electrodes, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2009**, 39, 3, 204–227.

[46] Dündar-Tekkaya, E.; Yürüm, Y. Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 23, 9789–9795.

[47] Campos, A. F. P. de; Ferreira, A. R. O.; & Cardoso, D. Synthesis and Properties of Hybrid Silicas Containing Cetyltrialkylammonium Surfactants, *Química*

Nova. **2016**, 39, 3, 279–285.

[48] Zhao, X. S.; Lu, G. Q. M.; Millar, G. J. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Zeolites*. **1996**, 5885, 95, 2075–2090.

[49] Ryoo, R.; Ko, C.; Howe, R. Imaging the distribution of framework aluminum in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Chem. Mater.* **1997**, 4756, 1607–1613.

[50] Franchi, R.; Harlick, P. J. E.; Sayari, A. A high capacity, water tolerant adsorbent for CO₂: diethanolamine supported on pore-expanded MCM-41, *Nanoporous Mater.* **2005**, 156, 879–886.

[51] Franco, R. L. M. Desenvolvimento de catalisadores de óxidos de metais de transição suportados em MCM-41 para a dessulfurização oxidativa de dibenzotiofeno. Tese de doutorado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão. **2013**.

[52] Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. “Descrições estruturais cristalinas de zeólitos, *Quim. Nova*,. **2007**, 30, 1, 178–188.

[53] Chen, C.; Kim, J.; Ahn, W. S. CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review, *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, 31, 11, 1919–1934.

[54] Coutinho, D.; Xiong, C.; Balkus, K. J. Mesoporous benzene silica functionalized with various amine groups, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 108, 1–3, 86–94.

[55] Tang, L.; Cai, M. A highly selective and sensitive fluorescent sensor for Cu²⁺ and its complex for successive sensing of cyanide via Cu²⁺ displacement approach, *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, 173, 862–867.

[56] Chan, Y.; Chen, J.; Liu, Q.; Wark, S. E.; Son, D. H.; Batteas, J. D. Ultrasensitive Copper (II) Detection Using Luminescence of CdSe Quantum Dots, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 9, 3671–3678.

[57] Qing, Z.; Mao, Z.; Qing, T.; He, X.; Zou, Z. A Visual and Portable Strategy for Copper (II) Detection Based on A Strip-like Poly (thymine)-caged and Microwell-printed Hydrogel, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 11263–11268.

- [58] Tang, L.; Wang, N.; Zhang, Q.; Guo, J.; Nandhakumar, R. A new benzimidazole-based quinazoline derivative for highly selective sequential recognition of Cu^{2+} and CN^- , *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 6, 536–540.
- [59] ANVISA. Perguntas e respostas sobre materiais em contato com alimentos. <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/2810640/Embalagens/c21b53c6-93e8-4762-90cc-dc6b28e24baf> (acesso agosto, 2017).
- [60] Flavel, B. S.; Nambiar, M.; Shapter, J. G. Electrochemical Detection of Copper Using a Gly-Gly-His Modified Carbon Nanotube Biosensor, *Silicon*. **2011**, 3, 4, 163–171.
- [61] Xie, Y. L.; Zhao, S. Q.; Ye, H. L.; Yuan, J.; Song, P.; Hu, S. Q. Graphene/ CeO_2 hybrid materials for the simultaneous electrochemical detection of cadmium(II), lead(II), copper(II), and mercury(II),” *J. Electroanal. Chem.* **2015**, 757, 235–242.
- [62] Zhihua, W.; Xiaole, L.; Jianming, Y.; Yaxin, Q.; Xiaoquan, L. Copper(II) determination by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer, *Electrochim. Acta*. **2011**, 58, 1, 750–756.
- [63] Janegitz, B. C.; Marcolino-Junior, L. H.; Campana-Filho, S. P.; Faria, R. C.; Fatibello-Filho, O. Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan, *Sensors Actuators, B Chem.* **2009**, 142, 1, 260–266.
- [64] Nezhadali, A.; Sadeghzadeh, S. Optimization of stripping voltammetric sensor by mixture design-artificial neural network-genetic algorithm for determination of trace copper(II) based on iodoquinol-carbon nanotube modified carbon paste electrode, *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, 224, 134–142.
- [65] Ashrafi, A. M.; Vytrás, K. New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes, *Electrochim. Acta*. **2012**, 73, 112–117.
- [66] Sayen. S.; Gérardin Christine.; Rodehuser. L.; Walcarius. Electrochemical Detection of Copper(II) at an Electrode Modified by a Carnosine \pm Silica Hybrid Material, *Electroanalysis*. **2003**, 15, 5, 422- 230.

- [67] Santos, J. C.; Matos, C. R. S.; Pereira, G. B. S.; Santana, T. B. S.; Souza, H. O.; Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Souza, A. M. G. P.; Gimenez, I. F. Stable CdTe nanocrystals grown in situ in thiol-modified MCM-41 mesoporous silica: Control synthesis and electrochemical detection of Cu^{2+} , *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 221, 48–57.
- [68] Xia, Fangquan yr:2010 vol:2010 pg:6 -6 {Formatting Citation}Xia, F., Zhang, X., Zhou, C., Sun, D., Dong, Y., & Liu, Z. Simultaneous determination of copper, lead, and cadmium at hexagonal mesoporous silica immobilized quercetin modified carbon paste electrode, *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry.* **2010**, 2010, 1-6.
- [69] Santos, L.; Padilha, P. M.; Stradiotto, N. R. ; Takeuchi, R. M. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **2007**, 71, p771–777.
- [70] Santos, D. O. Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão - SE. 2012.
- [71] Koong, L. F.; Lam, K. F.; Barford, J.; McKay, G. A comparative study on selective adsorption of metal ions using aminated adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science.* **2013**, 395, 1, 230–240.
- [72] Mohammadnezhad, G.; Abad, S.; Soltani, R.; Dinari, M. Study on thermal, mechanical and adsorption properties of amine-functionalized MCM-41/PMMA and MCM-41/PS nanocomposites prepared by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry.* **2017**, 39, 765–773.
- [73] Pearson, G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of the American Chemical Society.* **1963**, 85, 22, 3533–3539.
- [74] Behbahani, M.; Najafi, F.; Amini, M. M.; Sadeghi, O.; Bagheri, A.; Hassanlou, P. G. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold(III),

palladium(II), copper(II) and silver(I), *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 4, 2248–2255.

[75] Azizi, P.; Golshekan, M.; Shariati, S.; Rahchamani, J. Solid phase extraction of Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} ions by a new magnetic nano-composite: excellent reactivity combined with facile extraction and determination, *Environ. Monit. Assess.* **2015**, 187, 4, 185.

[76] Meng, Q.; Zhang, X.; He, C.; He, G.; Zhou, P.; Duan, C. Multifunctional mesoporous silica material used for detection and adsorption of Cu^{2+} in aqueous solution and biological applications in vitro and in vivo, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 12, 1903–1909.

[77] Liu, T.; Li, G.; Zhang, N.; Chen, Y. An inorganic-organic hybrid optical sensor for heavy metal ion detection based on immobilizing 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on functionalized HMS, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 201–202, 155–161.

[78] Yantasee, W.; Lin, Y.; Fryxell, G. E.; Busche, B. J. Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), *Anal. Chim. Acta.* **2004**, 502, 2, 207–212.

[79] Silva, D. H.; Costa, D. A.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L. Fast and Simultaneous Determination of Pb^{2+} and Cu^{2+} in Water Samples using a Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrode Chemically Modified with 2-Aminothiazole-Silica-Gel, *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 9, 1727-1735.

[80] EMBRAPA. Árvore do conhecimento, cana de açúcar: Cachaça. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.html> (acesso julho, 2017).

[81] Presidência da República. **Decreto Nº 6.871** http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/decreto/d6871.htm (acesso julho, 2017).

[82] SEBRAE. Cachaça artesanal, Série Estudos Mercadológicos - Relatório completo. **2012.** http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/

444c2683e8debad2d7f38f49e848f449/\$File/4248.pdf (acesso julho, 2017).

[83] Ferreira, R. J. Determinação simultânea de metais em cachaças utilizando voltametria de redissolução com eletrodos de nanotubo de carbono e calibração multivariada. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória- ES. **2015**.

[84] Pinheiro, P. C.; Leal, M. C.; Araújo, D. A. Origem, produção e composição química da cachaça, *Química Nova Na Escola*. **2003**, 18, 3–8.

[85] BOZA, Y; Horii. J. Influência do grau alcóolico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2000**, 20, 3, 279-284.

[86] Souza, J. C. Determinação íons cobre (II) em aguardente de cana – de – açúcar utilizando a combinação spot test - espectroscopia de reflectância difusa. Dissertação de mestrado, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara- SP. **2015**.

[87] Miranda, M. B.; Martins, N. G. S.; Belluco, A. E. S; Horii, J., & Alcarde, A. R. Chemical quality of brazilian sugarcane spirits, *Ciencia E Tecnologia De Alimentos*. 2007, 27, 4, 897–901.

[88] AZEVEDO, S. M.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, N. E.; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F.; AGUIAR, F. C. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais, *Ciênc. agrotec.* **2003**, 27, 3, 618-624.

[89] Cesarino, I.; Marino, G.; Matos, J. do R.; Cavaleiro, É. T. G. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica in the simultaneous determination of divalent lead, copper and mercury ions, *Talanta*. **2008**, 75, 1, 15–21.

[90] Tavares, E. F. L.; Okumura, L. L.; Das Graças, M. C.; De Oliveira, M. F.; Magriotis, Z. M.; Saczk, A. A. An Alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2012**, 23, 9, 1614–1622.

- [91] Iliade, P.; Miletto, I.; Coluccia, S.; Berlier, G.; Functionalization of mesoporous MCM-41 with aminopropyl groups by co-condensation and grafting: A physico-chemical characterization, *Res. Chem. Intermed.* **2012**, 38, 3–5, 785–794.
- [92] Akondi, A. M.; Trivedi, R.; Sreedhar, B.; Kantam, M. L.; Bhargava, S. Cerium-containing MCM-41 catalyst for selective oxidative arene cross-dehydrogenative coupling reactions, *Catal. Today.* **2012**, 198, 1, 35–44.
- [93] Kilicarslan, S.; Dogan, M.; Dogu, T. Cr incorporated MCM-41 type catalysts for isobutane dehydrogenation and deactivation mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 10, 3674–3682.
- [94] Dündar-Tekkaya, E.; Yürüm, Y. Effect of loading bimetallic mixture of Ni and Pd on hydrogen storage capacity of MCM-41, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2015**, 40, 24, 7636–7643.
- [95] Cai, C.; Wang, H.; Han, J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 23, 9802–9808.
- [96] Silverstein, K. J. D.; Robert, M.; Francis, W. X. Spectrometric Identification of Organic Compounds *Organic Chemistry.* **2005**.
- [97] Zanjanchi, M. A.; Ebrahimian, A.; Arvand, M. Sulphonated cobalt phthalocyanine-MCM-41: An active photocatalyst for degradation of 2,4-dichlorophenol, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175, 1–3, 992–1000.
- [98] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, O. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2015**.
- [99] Berlier, G.; Gastaldi, L.; Ugazio, E.; Miletto, I.; Iliade, P.; Sapino, S. Stabilization of quercetin flavonoid in MCM-41 mesoporous silica: Positive effect of surface functionalization, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 393, 1, 109–118.
- [100] Kraveva, E.; Saladino, M. L.; Spinella, A.; Nasillo, G.; Caponetti, E.

H3PW12O40 supported on mesoporous MCM-41 and Al-MCM-41 materials: Preparation and characterisation, *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 22, 7114–7120.

[101] Deschner, T.; Lønstad, B.-T.; Widenmeyer, M.; Anwender, R. Functionalization of MCM-41 and SBA-1 with titanium(iv) (silyl)amides, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15, 5620.

[102] Amgarten, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas- SP. **2006**.

[103] Ahmed, A. I.; Samra, S. E.; El-Hakam, S. A.; Khder, A. S.; El-Shenawy, H. Z.; El-Yazeed, W. S. A. Characterization of 12-molybdophosphoric acid supported on mesoporous silica MCM-41 and its catalytic performance in the synthesis of hydroquinone diacetate, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 282, 217–225.

[104] Torres, C. C.; Urbano, B. F.; Campos, C. H.; Rivas, B. L.; Reyes, P. Composite hydrogel based on surface modified mesoporous silica and poly[(2-acryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride], *Mater. Chem. Phys.* **2015**, 152, 69–76.

[105] Pires, L. H. O.; Queiroz, R. M.; Souza, R. P.; Costa, C. E. F.; Zamian, J. R.; Weber, I. T.; Filho, G. N. R. "Synthesis and characterization of spherical Tb-MCM-41," *J. Alloys Compd.* **2010**, 490, 1–2, 667–671.

[106] Lee, C.; Liu, S.; Juang, L.; Wang, C.; Lin, K.; Lyu, M. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials.* **2007**, 147, 997–1005.

[107] Szegedi, A.; Popova, M.; Goshev, I.; Klébert, S.; Mihály, J. Controlled drug release on amine functionalized spherical MCM-41, *J. Solid State Chem.* **2012**, 194, 257–263.

[108] Loganathan, S.; Tikmani, M.; Ghoshal, A. K. Novel pore-expanded MCM-41 for CO₂ capture: Synthesis and characterization, *Langmuir.* **2013**, 29, 10, 3491–3499.

[109] Berlier, G.; Gastaldi, L.; Sapino, S.; Miletto, I.; Bottinelli, E.; Chirio, D.; Ugazio,

E. MCM-41 as a useful vector for rutin topical formulations: Synthesis, characterization and testing, *Int. J. Pharm.* **2013**, 457, 1, 177–186.

[110] Rossetto, E. ; Nicola, B. P.; De Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C. Heterogeneous complexes of nickel MCM-41 with ??-diimine ligands: Applications in olefin oligomerization, *J. Catal.* **2015**, 323, 45–54.

[111] Selvakannan, P. R.; Mantri, K.; Tardio, J.; Bhargava, S. K. High surface area Au-SBA-15 and Au-MCM-41 materials synthesis: Tryptophan amino acid mediated confinement of gold nanostructures within the mesoporous silica pore walls, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 394, 1, 475–484.

[112] Parida, K.; Mishra, K. G.; Dash, S. K. Adsorption of copper(II) on NH 2-MCM-41 and its application for epoxidation of styrene, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 5, 2235–2246.

[113] Dos Santos, L. C. D. D. Detecção analítica de nitrato em soluções aquosas para monitoramento ambiental: aplicação de eletrodos de diamante modificado com partículas metálicas. Dissertação de mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, **2010**.

[114] Li, Y.; Jiang, Y.; Mo, T.; Zhou, H.; Li, Y.; Li, S. Highly selective dopamine sensor based on graphene quantum dots self-assembled monolayers modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **2016**, 767, 84–90.

[115] Baio, J. A. F.; Ramos, L. A.; Cavaleiro, E. T. G. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. *Quim. Nova.* **2014**, 37, 6, 1078-1084.

[116] Etienne, M.; Bessiere, J.; Walcarius, A. Voltammetric detection of copper (II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica, *Synthesis (Stuttg).* **2001**, 76, 531–538.

[117] Walcarius, A.; Lüthi, N.; Blin, J.-L.; Su, B.-L.; Lamberts, L. Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species, *Electrochimica Acta.* **1999**, 44, 25, 4601–4610.

[118] Bergamini, M. F.; Vital, S. I.; Santos; A. L.; Stradiotto, N. R. Determinação de

chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120, *Eclet. Quim.* **2006**, 31, 2, 45–52.

[119] Oliveira, P. R.; Lamy-Mendes, A. C.; Rezende, E. I.; Mangrich, A. S.; Junior, L. H. M.; Bergamini, M. F. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar, *Food Chem.* **2015**, 171, 426–431.

[120] Coutinho, C. F. B.; Coutinho, L. F. M.; Mazo, L. H. Estudo do comportamento eletroquímico de substâncias complexantes utilizando eletrodo de cobre, *Quim. Nova.* **2009**, 32, 1, 228–233.

[121] Neves, N. C. V. Aplicação da técnica eletroanalítica de pulso diferencial usando o eletrodo de carbono vítreo modificado com cisteína para monitorar a degradação eletroquímica de ácido oxálico. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN. **2013**.

[122] ANVISA. Consulta Pública nº 129, de 12 de fevereiro de 2016. **2016**, 1–28.

[123] Brito, N. M.; Junior, O. P. A.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão, *Pesticidas, R. Ecotoxicol e Meio Ambiente.* **2003**, 13, 129–146.

[124] Miranda, L.; Felsner, M. L.; Torres, Y. R.; Hoss, I.; Galli, A.; Quinária, S. P. In-House Validation of Methyltestosterone Determination in Natural Waters By Voltammetry Using Hanging Mercury Drop Electrode, *Química Nova.* **2015**, 38, 3, 419–426.

[125] INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008. Revisão 05 - Agosto, 2016. **2016**, 1-31.

[126] Souza, M. R. R. Desenvolvimento e validação de método analítico por dispersão da matriz em fase sólida e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas para determinação de pesticidas em amostras de ovos de galinha (*Gallus gallus domesticus*). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão- SE. **2012**.

- [127] Silva, D. A. F.; Menezes, M. L.; Kempinas, W. G. Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação simultânea de catecolaminas em órgãos reprodutores de ratos por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica, *Ecletica Química*. **2007**, 32, 4, 35–42.
- [128] Silva, M. R. L.; Silva, J. G.; Oliveira, A. C.; Moraes, M. C. B.; Lima, L. H. C.; Souza, J. R.; Vaz, C. M. P. V.; Castro, C. S. P. Desenvolvimento e validação de um método eletroquímico para a determinação de rutina em soja utilizando-se eletrodo de mercúrio, *Circular Técnica, Embrapa*. **2009**, 85, 1-7.
- [129] Sha, R.; Komori, K.; Badhulika, S. Graphene–Polyaniline composite based ultra-sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic detection of urea, *Electrochimica Acta*. **2017**, 233, 44–51.
- [130] Atta, N. F.; Hassan, H. K.; Galal, A. Rapid and simple electrochemical detection of morphine on graphene-palladium-hybrid-modified glassy carbon electrode, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2014**, 406, 27, 6933–6942.
- [131] Ng, K. L.; Tan, G. H.; Khor, S. M. Graphite nanocomposites sensor for multiplex detection of antioxidants in food, *Food Chemistry*. **2017**, 237, 912–920.
- [132] Oliveira, C. R.; Garíglío, H. D. A.; Ribeiro, M. M.; Alvarenga, M. S. P.; Maia, F. X. Cachaça de alambique Manual de boas práticas ambientais e de produção, Fundação Estadual do Meio Ambiente. http://www.feam.br/images/stories/arquivos/Manual_de_Cachaca_040805.pdf. (Acesso julho, 2017)
- [133] INMETRO, Portaria n.º 276 de 24 de setembro de 2009. **2009**, 1- 26.
- [134] Guedes, J. A. C.; Silva, R. D. O.; Lima, C. G.; Milhome, M. A. L.; Nascimento, R. F. Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry, *Food Chemistry*. **2016**, 199, 380–386.
- [135] Yarita, T.; Aoyagi, Y.; Otake, T. Evaluation of the impact of matrix effect on quantification of pesticides in foods by gas chromatography-mass spectrometry using isotope-labeled internal standards, *Journal of Chromatography*. **2015**, 1396,

109–116.

[136] Mendes, N. S.; Arantes, M. B. S.; Glória, L. L.; Pereira, S. M. F.; Oliveira, D. B. Determinação de ácido clorogênico em extrato de pimenta por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). X CIGR Section IV International Technical Symposium. **2016**.

[137] Pinho, G. P.; Silvério, F. O.; Augusto Neves, A.; Queiroz, M. E. L. R.; Starling, M. A. V. M. Influência dos constituintes químicos dos extratos de diferentes matrizes na resposta cromatográfica de agrotóxicos, *Química Nova*. **2010**, 33, 4, 909–913.